

0241310

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H01J 1/28

H01J 9/04 H01J 29/04

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99800724.2

[43]公开日 2000年10月4日

[11]公开号 CN 1269053A

[22]申请日 1999.5.13 [21]申请号 99800724.2

[30]优先权

[32]1998.5.14 [33]JP [31]132166/1998

[86]国际申请 PCT/JP99/02461 1999.5.13

[87]国际公布 WO99/59178 日 1999.11.18

[85]进入国家阶段日期 2000.1.11

[71]申请人 三菱电机株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 齐藤清 铃木量 山口博

新庄孝 寺本浩行 大平卓也

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

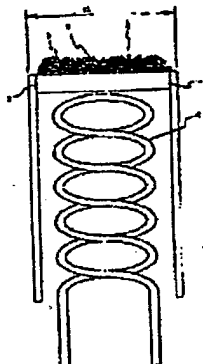
代理人 王以平

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图页数 14 页

[54]发明名称 具有氧化物阴极的阴极射线管及其制造方法

[57]摘要

本发明的目的在于不降低电子放射特性而获得分辨率高的阴极射线管。将呈针状的第一群颗粒和呈块状的第二群颗粒的混合物组合起来,作为构成电子放射物质的碱土金属的碳酸盐,通过丝网印刷将包含上述混合物的印刷用浆涂敷在金属基体上,使其干燥,将氧化物阴极装入阴极射线管后,为了使碳酸盐变成作为电子放射物质的氧化物,边抽真空边加热,以谋求阴极表面的平坦化。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种具有氧化物阴极的阴极射线管，其特征在于：在以镍为主要成分的金属基体上，具有包含碱土金属氧化物的电子放射物质层，上述碱土金属氧化物由其形状呈针状的第一群颗粒、以及与该第一群颗粒不同而呈块状的第二群颗粒的混合物构成，上述第二群颗粒的平均长度为第一群颗粒的平均长度的 60% 以下，而且第二群颗粒的平均直径为第一群颗粒的平均直径的 15 倍以上，另外构成上述电子放射物质层的碱土金属氧化物中的第一群颗粒的比率，即碱土金属氧化物的原子数比，为 50% 至 95%。

2. 根据权利要求 1 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管，其特征在于：第二群颗粒是平均直径为 7 微米以下的球形颗粒。

3. 根据权利要求 1 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管，其特征在于：第二群颗粒至少由钡和锶的氧化物构成，该第二群颗粒中的钡的总量占第二群颗粒中的碱土金属总量的原子比 30% 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管，其特征在于：金属基体的形成放射物质层的面的形状大致呈直径为  $r_1$  (mm) 的圆形，上述电子放射物质层的平面形状大致呈直径为  $r_2$  (mm) 的圆形，且满足

$$r_2 < r_1 - 0.1.$$

5. 根据权利要求 1 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管，其特征在于：在金属基体和电子放射物质层之间还具有以钨或钼为主要成分的层。

6. 根据权利要求 1 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管，其特征在于：金属基体的形成放射物质层的面的断面形状呈凹状。

7. 根据权利要求 1 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管，其特征在于：金属基体的形成放射物质层的面的断面形状呈凸状。

8. 一种具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法，其特征在于包括以下工序：通过印刷，将包含成为电子放射物质的碱土金属的

碳酸盐颗粒的印刷用浆，涂敷在构成氧化物阴极的结构体的以镍为主要成分的金属基体上的工序；使在上述工序中涂敷的印刷用浆固定在上述金属基体上的干燥工序；以及将氧化物阴极装入阴极射线管后，为了使上述碱土金属的碳酸盐成为电子放射物质的氧化物而边抽真空边加热的工序，而且，作为上述印刷用浆中，使用包含其形状呈针状的第一群颗粒、以及与该第一群颗粒不同而呈块状的第二群颗粒的混合物的碱土金属的碳酸盐，该第二群颗粒的平均长度为第一群颗粒的平均长度的 60% 以下，且第二群颗粒的平均直径为第一群颗粒的平均直径的 15 倍以上，另外构成上述电子放射物质层的碱土金属氧化物中的第一群颗粒的比率，即碱土金属氧化物的原子数比，为 50% 至 95%。

9. 一种具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法，其特征在于包括以下工序：通过印刷，将包含平均直径从 1 微米至 20 微米的空孔材料颗粒的印刷用浆，涂敷在构成氧化物阴极的结构体的以镍为主要成分的金属基体上的工序；使在上述工序中涂敷的印刷用浆固定在上述金属基体上的干燥工序；以及在将氧化物阴极装入阴极射线管后，为了使上述碱土金属的碳酸盐成为电子放射物质的氧化物而边抽真空边加热，以通过该加热将上述空孔材料颗粒除去的工序。

10. 根据权利要求 9 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法，其特征在于：空孔材料颗粒相对于碱土金属的碳酸盐的体积比为 5% 至 30%。

11. 根据权利要求 10 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法，其特征在于：空孔材料颗粒为丙烯酸树脂粉末。

12. 根据权利要求 9 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法，其特征在于：作为印刷用浆中的碱土金属的碳酸盐，使用包含其形状呈针状的第一群颗粒、以及与该第一群颗粒不同而呈块状的第二群颗粒的混合物，该第二群颗粒的平均长度为第一群颗粒的平均长度的 60% 以下，且第二群颗粒的平均直径为第一群颗粒的

平均直径的 15 倍以上, 另外构成上述电子放射物质层的碱土金属氧化物中的第一群颗粒的比率, 即碱土金属氧化物的原子数比, 为 50% 至 95%.

13. 根据权利要求 8 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法, 其特征在于: 采用丝网印刷, 进行通过印刷来涂敷印刷浆的工序.

14. 根据权利要求 13 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法, 其特征在于: 印刷用浆包含硝化纤维素溶液和乙基纤维素溶液两者中的至少一个、萜品醇、以及分散剂, 而且, 其粘度为 2000cP~10000cP, 另外, 涂敷印刷用浆时使用的网孔采用 120 目~500 目的网孔, 干燥工序后涂敷的印刷用浆的涂敷厚度为 40 微米~150 微米.

15. 根据权利要求 13 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法, 其特征在于: 金属基体的形成放射物质层的面的形状大致呈直径为  $r_1$  (mm) 的圆形, 上述电子放射物质层的平面形状大致呈直径为  $r_2$  (mm) 的圆形, 且满足

$$r_2 < r_1 - 0.1.$$

16. 根据权利要求 8 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法, 其特征在于: 金属基体的形成电子放射物质层的面呈凹状.

17. 根据权利要求 8 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法, 其特征在于: 干燥工序后的印刷浆的外观形状、或电子放射物质层的外观形状至少朝向取出电子的方向, 且取出电子的部分呈凸状.

18. 根据权利要求 17 所述的具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法, 其特征在于: 上述金属基体的形成电子放射物质层的面呈凸状.

# 说明书

## 具有氧化物阴极的阴极射线管及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及具有氧化物阴极的阴极射线管及其制造方法，特别是涉及阴极上的电子放射物质层及其制造方法。

### 背景技术

图 14 是示意地表示例如特开平 8-77914 号公报中所示的现有的氧化物阴极的剖面图。图中，101 是以镍为主要成分、含有例如硅及镁还原剂的金属基体。金属基体 101 构成长的圆筒形的套筒 102 的底面，呈圆盘状。103 是涂敷在金属基体 101 上的例如以钡、锶、钙等碱土金属氧化物的针状颗粒 105 为主要构成物的电子放射物质层。104 是设置在套筒 102 内的为了使热电子从电子放射物质放射出去而加热的白热丝。该氧化物阴极被设置在确保真空的阴极射线管（图中未示出）内。另外，在图 14 中，将针状颗粒 105 的尺寸相对于电子放射物质层 103 的尺寸（直径和厚度）放大约 10 倍示出，因此，针状颗粒 105 中除了与金属基体 101 接触的以外，只示出了从表面算起的全部厚度的约 1/10。

该阴极射线管的氧化物阴极部分的制造工序如下。

首先，将碱土金属碳酸盐的颗粒分散在有机溶剂中，制成适合喷射的粘度适当的分散液（浆）。用喷雾器将它喷射到金属基体 101 上后进行干燥，将该工序重复若干次，使其达到规定的厚度，例如从 40 微米至 100 微米。将该氧化物阴极设置在阴极射线管内，一边将阴极射线管内抽成真空，一边从外部、或用白热丝 104 等加热，首先加热到 600℃ 左右，使有机溶剂等分解、蒸发，再从 900℃ 加热到 1000℃ 左右，使碳酸盐分解后形成氧化物，制成放出电子的电子放射物质层 103。

成为这样的电子放射物质的碱土金属碳酸盐颗粒通常呈针状（棒状），将其一个放大后示于图 15 中。如图 15 所示，设碱土类金属碳酸盐颗粒 105 的最长尺寸为长  $L$  微米，将垂直于其长度方向的断面上尺寸最长的轴定义为直径  $D$  微米，以后其形状接近于球的颗粒也适用同样的定义。通常，所使用的该碳酸盐颗粒，其平均长度  $L$  从 4 至 15 微米左右，平均直径  $D$  从 0.4 至 15 微米左右，分解工序后氧化物虽然稍微收缩一些，但基本上保持其形状。利用该颗粒形状和尺寸、以及通过喷射进行的涂敷，形成适当的空隙，能实现强电子放射和长寿命。与此不同，在上述的特开平 8-77914 号公报中公开了这样的技术：通过将碳酸盐颗粒的一部分制成球状或枝蔓状的颗粒，减少电子放射物质层厚度的变化，谋求长寿命。另外，在特开昭 59-191226 号公报中给出了通过印刷碳酸盐浆，进行涂敷的方法。

如图 14 所示，上述的使用浆的制造方法，所获得的电子放射物质层表面上的凹凸大，因此，电子束的分布随凹凸的变化而不规则。这是由于例如当加在电子放射物质层表面上的电场不大时，电场集中在凸起的前端，该部分的电子放射比凹陷的部分大所致。电子束的分布容易呈高斯分布，在不规则分布的情况下，与荫罩板的间距发生干涉，存在容易出现网纹的问题。

另外，在电子放射层表面的凹凸大的情况下，电子的射出方向容易扩大，因此，无论如何射束都容易扩大，存在分辨率下降的问题。另一方面，为了减少电子放射物质层表面的凹凸，可以考虑通过印刷成为电子放射物质层的含有碱土金属碳酸盐的浆，涂敷在金属基体上的方法。可是，如图 14 所示，采用该方法不能在电子放射物质层上形成适当的空隙，与采用喷射法的制造方法相比较，存在电子放射量少的问题。

本发明就是为了解决上述课题而完成的，提供一种减少电子放射物质层表面上的凹凸、而且形成适当的空隙的制造方法，从而获得网纹少、且分辨率高的阴极射线管。主要是用形状不同的两种颗

粒群构成电子放射物质层，通过采用限定其形状和比例的制造方法，获得高性能的阴极射线管。

### 发明概述

本发明的第一种阴极射线管的氧化物阴极的特征在于：在以镍为主要成分的金属基体上，具有包含碱土金属氧化物的电子放射物质层，上述碱土金属氧化物由其形状呈针状的第一群颗粒、以及与该第一群颗粒不同而呈块状的第二群颗粒的混合物构成，上述第二群颗粒的平均长度为第一群颗粒的平均长度的 60% 以下，而且第二群颗粒的平均直径为第一群颗粒的平均直径的 15 倍以上，另外构成上述电子放射物质层的碱土金属氧化物中的第一群颗粒的比率为 50% 至 95%（碱土金属氧化物的原子数比）。

本发明的第二种阴极射线管的氧化物阴极是在第一种阴极射线管的氧化物阴极中，规定第二群颗粒是平均直径为 7 微米以下的球形颗粒。

本发明的第三种阴极射线管的氧化物阴极是在第一或第二种阴极射线管的氧化物阴极中，第二群颗粒至少由钡和锶的氧化物构成，规定该第二群颗粒中的钡的总量相对于第二群颗粒中的碱土金属的总量的原子比为 30% 以下。

本发明的第四种阴极射线管的氧化物阴极是在第一至第三种阴极射线管的氧化物阴极中，金属基体的形成放射物质层的面的形状大致呈直径为  $r_1$  (mm) 的圆形，上述电子放射物质层的平面形状大致呈直径为  $r_2$  (mm) 的圆形，且规定满足

$$r_2 < r_1 - 0.1.$$

本发明的第五种阴极射线管的氧化物阴极是在第一至第四种阴极射线管的氧化物阴极中，在金属基体和电子放射物质层之间还具有以钨或钼为主要成分的层。

本发明的第一种阴极射线管的制造方法的特征在于：包括以下工序，即通过印刷，将包含成为电子放射物质的碱土金属的碳酸盐

颗粒的印刷用浆，涂敷在构成氧化物阴极的结构体的以镍为主要成分的金属基体上的工序；使在上述工序中涂敷的印刷用浆固定在上述金属基体上的干燥工序；以及在将氧化物阴极装入阴极射线管后，为了使上述碱土金属的碳酸盐成为电子放射物质的氧化物而边抽真空边加热的工序，而且，作为上述印刷用浆中的碱土金属的碳酸盐，使用包含其形状呈针状的第一群颗粒、以及与该第一群颗粒不同而呈块状的第二群颗粒的混合物的碱土金属的碳酸盐，该第二群颗粒的平均长度为第一群颗粒的平均长度的60%以下，而且第二群颗粒的平均直径为第一群颗粒的平均直径的15倍以上，另外构成上述电子放射物质层的碱土金属氧化物中的第一群颗粒的比率为50%至95%（碱土金属氧化物的原子数比）。

本发明的第二种阴极射线管的制造方法包括以下工序：通过印刷，将包含平均直径从1微米至20微米的空孔材料颗粒的印刷用浆涂敷在构成氧化物阴极的结构体的以镍为主要成分的金属基体上的工序；使在上述工序中涂敷的印刷用浆固定在上述金属基体上的干燥工序；以及在将氧化物阴极装入阴极射线管后，为了使上述碱土金属的碳酸盐成为电子放射物质的氧化物而边抽真空边加热，进行该加热时将上述空孔材料颗粒除去的工序。

本发明的第三种阴极射线管的制造方法是在第二种阴极射线管的制造方法中，规定空孔材料颗粒相对于碱土金属的碳酸盐的体积比为5%至30%。

本发明的第四种阴极射线管的制造方法是在第三种阴极射线管的制造方法中，规定空孔材料颗粒为丙烯酸树脂粉末。

本发明的第五种阴极射线管的制造方法是在第二种阴极射线管的制造方法中，作为印刷用浆中的碱土金属的碳酸盐，使用包含其形状呈针状的第一群颗粒、以及与该第一群颗粒不同而呈块状的第二群颗粒的混合物的碱土金属的碳酸盐，该第二群颗粒的平均长度为第一群颗粒的平均长度的60%以下，而且第二群颗粒的平均直径为第一群颗粒的平均直径的15倍以上，另外构成上述电子放射物质



层的碱土金属氧化物中的第一群颗粒的比率为 50%至 95% (碱土金属氧化物的原子数比)。

本发明的第六种阴极射线管的制造方法是在第一至第五种阴极射线管的制造方法中, 规定采用丝网印刷, 执行通过印刷来涂敷印刷浆的工序。

本发明的第七种阴极射线管的制造方法是在第六种阴极射线管的制造方法中, 印刷用浆包含硝化纤维素溶液和乙基纤维素溶液两者中的至少一者、萘品醇、以及分散剂, 而且, 其粘度为 2000cP~10000cP, 另外, 涂敷印刷用浆时使用的网孔采用 120 目~500 目的网孔, 干燥工序后涂敷的印刷用浆的涂敷厚度为 40 微米~150 微米。

本发明的第八种阴极射线管的制造方法是在第六或第七种阴极射线管的制造方法中, 金属基体的形成放射物质层的面的形状大致呈直径为  $r_1$  (mm) 的圆形, 上述电子放射物质层的平面形状大致呈直径为  $r_2$  (mm) 的圆形, 且规定满足

$$r_2 < r_1 - 0.1$$

本发明的第九种阴极射线管的制造方法是在第一至第八种阴极射线管的制造方法中, 规定金属基体的形成电子放射物质层的面呈凹状。

本发明的第十种阴极射线管的制造方法是在第一至第九种阴极射线管的制造方法中, 规定干燥工序后的印刷浆的外观形状、或电子放射物质层的外观形状至少朝向取出电子的方向, 且使取出电子的部分呈凸状。

本发明的第十一种阴极射线管的制造方法是在第十种阴极射线管的制造方法中, 规定金属基体的形成电子放射物质层的面呈凸状。

#### 附图的简单说明

图 1 是表示本发明实施例 1 的氧化物阴极部分的放大剖面图。

图 2 是表示本发明实施例 1 中的成为氧化物阴极的电子放射物质的碱土金属碳酸盐的第一群颗粒的放大图。

图 3 是表示本发明实施例 1 中的成为氧化物阴极的电子放射物质的碱土金属碳酸盐的第二群颗粒的放大图。

图 4 是表示比较例 1 的氧化物阴极部分的放大剖面图。

图 5 是本发明实施例 1 中的成为氧化物阴极的电子放射物质的碱土金属碳酸盐的第一群颗粒和第二群颗粒的长度  $L$  和直径  $D$  的分布图。

图 6 是表示本发明实施例 2 的氧化物阴极部分的放大剖面图。

图 7 是本发明实施例 2 中的干燥工序后氧化物阴极部分的放大剖面图。

图 8 是表示本发明实施例 3 的氧化物阴极部分的放大剖面图。

图 9 是本发明实施例 3 中的干燥工序后氧化物阴极部分的放大剖面图。

图 10 是表示本发明的实施例 4 中的工作时间和截止电压的变化关系曲线图。

图 11 是表示本发明实施例 6 的氧化物阴极部分的放大剖面图。

图 12 是表示本发明实施例 7 的氧化物阴极部分的放大剖面图。

图 13 是表示本发明实施例 8 的氧化物阴极部分的放大剖面图。

图 14 是表示现有的氧化物阴极部分的例子的放大剖面图。

图 15 是说明现有的氧化物阴极采用的电子放射物质用碱土金属碳酸盐的颗粒之一例的放大示意图。

## 实施发明的最佳方案

### (实施例 1)

以下, 根据附图说明本发明的实施例。图 1 是将本发明的实施例 1 的阴极射线管的氧化物阴极部分放大的剖面图, 1 是圆盘状的金属基体, 2 是支撑金属基体的套筒, 3 是涂敷在金属基体 1 上的以碱土类氧化物颗粒为主要构成物的电子放射物质层, 4 是加热电子放

射物质层的白热丝，该氧化物阴极被设置在保持真空的阴极射线管（图中未示出）内。形成电子放射物质层的碱土金属氧化物的颗粒由呈针状的第一种形状的颗粒 5、以及近似于球形的第二种颗粒 6 构成。上述第一种颗粒比第二种颗粒多，第一种颗粒的平均长度  $L$  比第二种颗粒的长，相反地前者的平均直径  $D$  小。通过这两种颗粒的重叠，能形成适当的空隙，并在表面上形成孔，因此，能获得与以往相同程度的电子放射量。另一方面，表面上虽然有许多小孔，但没有大的凹凸，几乎观测不到网纹，电子束的直径小，分辨率也高。另外，在图 1 中，将碱土金属氧化物的各个颗粒 5、6 的尺寸相对于电子放射物质层 3 的尺寸（直径和厚度）放大约 10 倍示出，因此，颗粒 5、6 中除了与金属基体 1 接触的以外，只示出了从表面算起的全部厚度的约  $1/10$ 。（以下，氧化物阴极的剖面图也用同样的条件表示，后面所述的空孔材料颗粒也同样放大 10 倍表示。）另外，用实施例说明电子放射量、网纹、电子束的具体评价方法及评价结果。

该阴极射线管的制造方法如下。作为成为电子放射物质的钡、锶、钙等的碱土金属碳酸盐的颗粒，使用第二种形状的颗粒。第一种颗粒群是图 2 所示的平均长度  $L$  为 4 至 15 微米、平均直径  $D$  为 0.4 至 1.5 微米、其比  $L/D$  为 5~20 左右的针状颗粒。第二颗粒群是图 3 所示的近似于球的颗粒，其长度  $L$  和直径  $D$  大致相等，其平均值为第一种颗粒群的平均长度  $L$  的 60% 以下、平均直径的 15 倍以上。另外，如上所述，对于第一种颗粒群、以及第二种颗粒群来说，都是设沿颗粒的最长轴的长度为  $L$ ，将垂直于该轴断面的最大长度定义为直径  $D$ 。另外，该情况的平均值是对尺寸的测定值直接求算术平均值，不象体积平均值或表面积平均值那样加权，以后尺寸的平均值也采用同样的定义。即，例如用二次电子扫描型显微镜测定了作为对象颗粒群的  $n$  个颗粒，对该  $n$  个颗粒的测定尺寸直接求算术平均。例如，设长度的平均为  $L_{ave}$ ，则  $L_{ave} = \sum L / n$ 。

钡、锶、钙的原子比的一例为 0.5: 0.4: 0.1，两群颗粒的比率

都相等。将这些分别制作的碱土金属碳酸盐的两群颗粒混合起来。这时，第一群和第二群颗粒按照这样的比例混合：就所有碱土金属的原子数比而言，第一群颗粒占 50% 至 95%。另外，将碱土金属碳酸盐的 0.2~5 重量% 的氧化铈颗粒、作为溶剂的萜品醇（テレピネオール）、分散剂、作为粘接剂的确化纤维素溶液、以及乙基纤维素溶液混合起来，将粘度调整为 2000cP~10000cP，制成印刷用浆。

采用丝网印刷法将该印刷用浆印刷到氧化物阴极的金属基体上。这时，丝网印刷使用的网孔为 120 目~500 目（JIS 标准中的目数）。另外，使进行丝网印刷的掩蔽部分的开口大致呈圆形，使其直径  $r_2$  比金属基体的直径  $r_1$  小 0.1mm 以上（ $r_2 < r_1 - 0.1$ ）。然后进行干燥。

另外，如图 1 所示，金属基体 1 的直径  $r_1$  表示用套筒 2 和金属基体 1 构成的圆筒的底面的直径，因此也包括套筒 2 的端面部分。干燥后印刷用浆的厚度为 40~150 微米。将它装入阴极射线管中，抽成真空。一边抽气，一边使温度上升，首先使萜品醇、分散剂的残留成分、粘接剂等有机成分分解、蒸发。再用白热丝 4 升温，使碳酸盐分解后作为氧化物，制成电子放射物质层 3。电子放射物质层 3 制成后，这时由碱土金属氧化物和氧化铈构成。

另外，上述干燥工序虽然是在 100~140℃ 左右的炉中进行的，但也可以自然干燥，另外，也可以包括在下一轮的抽气工序的一部分中，重要的是在不会由于蒸发太快而在电子放射物质层上产生裂纹、龟裂等的条件下，除去液体成分，使之固定即可。

在上述工序中，虽然也可以不混合占碱土金属碳酸盐的 0.2~5 重量% 的氧化铈颗粒，但混合时所制造的阴极射线管的性能高。

另一方面，如上所述，在不使用两种颗粒、而只用针状颗粒的现有结构的情况下，由于丝网印刷时的压力作用，有可能发生颗粒沿金属基体 1 躺着的现象。在图 4 中示出了只用针状颗粒、采用丝网印刷法制造的阴极射线管的剖面图，当液态有机成分蒸发、干燥后，该部分不留空隙，碳酸盐颗粒之间的距离变小。因此，不容易

形成空隙。另外，如上述的现有例所述，在使用喷雾器的情况下，不加压力，碳酸盐成分和液态有机成分直接堆积起来，所以如图 14 所述，即使液态有机成分干燥后，碳酸盐仍保持其原来的位置关系，结果空隙变多。在表示该实施例 1 的图 1 中，以针状颗粒为主，混合了比它短而粗的第二群颗粒，所以即使受到丝网印刷时的压力作用，但由于有第二群颗粒，所以呈针状的第一群颗粒沿金属基体 1 躺着的趋势小，即使干燥后也几乎保持其原来的位置关系，结果形成空隙，特别是在表面上能形成深且细的凹凸，所以电子放射量与现有例相同。

另一方面，在使用喷雾器的现有例的情况下，完全不能控制碳酸盐颗粒的重叠，而且，如果考虑到均匀性、堵塞等问题，必须降低浆的粘度，所以颗粒容易凝聚，能形成图 14 所示的无规则的大到数十微米大小的起伏状的凹凸，这会引出网纹和电子束直径的增大。另一方面，在该实施例 1 中，虽然能形成凹凸，但其大小相当于颗粒的尺寸，幅度在 10 微米以下，所以几乎不出现网纹，另外，电子束的直径也细。

通过丝网印刷产生空隙的条件、即，针状颗粒不全都与金属基体平行地躺着的条件容易被这两群颗粒的尺寸条件、比率等所左右，第二群颗粒的长度  $L$  的平均值是针状的第一群颗粒的长度  $L$  的平均值的 60% 以下，而且，第二群颗粒的直径  $D$  的平均值是针状的第一群颗粒的直径  $D$  的平均值的 15 倍以上。特别是在不满足前者的条件的情况下，电子放射量的离散变大。

另外，第一群颗粒即使超过 95%（碳酸盐中碱土金属的原子数比），但如果有 3% 左右的第二种颗粒群，则尺寸条件如果在上述范围内，虽然平行于金属基体躺着的针状颗粒少，但密度离散开始变大，电子放射量也开始出现离散。因此，为了维持稳定的制造条件，最好使针状的第一群颗粒的比率在 95% 以下。在这样的条件下，将两群颗粒混合起来进行丝网印刷能形成空隙，其理由可以认为：结果，针状的颗粒被第二群颗粒支撑着，不会倒向与金属基体平行的

方向。

另外，一般说来长度  $L$  对直径  $D$  的比率 ( $L/D$ ) 大的针状颗粒的电子放射特性好。因此，如果第二群颗粒的比率变大，则电子放射量开始减少。第一种颗粒群在 50% 以上时，电子放射量减少得不特别大。该  $L/D$  大时电子放射特性好的理由可以这样推测：在碱土金属原子数相对于氧原子数稍多的情况下，当然电子放射变好，但由于对于一个颗粒来说，钡原子的供给从表面发生，所以可以认为表面积相对于体积大的、 $L/D$  大的颗粒，碱土金属原子相对于氧原子容易变多，因此电子放射特性变好。

关于长度  $L$  和直径  $D$  的尺寸，取两个群的分布，则如图 5 所示，虽然一部分可能重合，但明显地分成两群。在图 5 中，第一群颗粒用  $\circ$  表示，第二群颗粒用  $\bullet$  表示。这样的碳酸盐一般说来可以这样生成：将硝酸钡、硝酸锶、硝酸钙溶解于水，添加沉淀剂，使其共沉淀，但颗粒的形状、尺寸可以这样控制，即根据该沉淀剂的种类（碳酸钠、碳酸铵等）及其量的多少，在不同的情况下通过添加调整 pH 值用的其他添加剂等进行控制，可以在不同的条件下，分别制作这两群颗粒。

如上所述，第一群颗粒和第二群颗粒的尺寸主要由能形成空隙的条件规定，但由于第二群颗粒有电子放射量变小的趋势，所以第二群颗粒的平均直径过大时，电子束变得不均匀，所以最好比 7 微米小一些。

如上所述，如果干燥工序后印刷用浆的厚度为 40 微米~150 微米，则不管是寿命还是电子放射量都好。另一方面，厚度在 40 微米以下时，在工作过程中由于钡的蒸发，电子放射物质层中的钡的比率减小，容易使寿命缩短，另外，在 150 微米左右以上时，具有电子放射量减小的趋势。后者的理由如下。如上所述，这是因为在碱土金属原子相对于氧原子稍多的情况下，虽然电子放射变好，但碱土金属原子的比率变大，在金属基体和电子放射物质层的界面上，金属基体中含有的作为还原剂的硅等将氧化钡还原，生成金属钡所

致。该钨原子在电子放射物质中扩散开来，到达接近表面的颗粒后放射电子。因此可以认为，如果电子放射物质层变厚，钨原子不容易从金属基体的界面部分到达接近表面的颗粒，从而使得电子放射量减少。

特别是厚度的上限超过 150 微米时，在制造上、以及从电子放射量减少的观点看都有问题。

如果进行重叠印刷，重叠的界面部分不容易溶合在一起，电子放射量有变小的趋势，另外，先印刷的部分和金属基体之间容易剥离。另外，在薄层上印刷时密度有变高的倾向，电子放射特性变得恶化。因此，最好一次印刷成比通常的印刷厚度厚的上述厚度。

如上所述，在该实施例中，将印刷用浆调整成包含硝化纤维素溶液和乙基纤维素溶液两者中的至少一者、萜品醇、以及分散剂，而且，使其粘度为 2000cP~10000cP（厘泊），这是均匀地、而且不剥离地一次印刷成上述厚度的条件。如果粘度比该范围小，则不容易加厚，而且容易造成中间厚、周边部分薄、膜的厚度差别变大。另外，如果粘度比该范围大，则印刷用浆不容易穿过丝网，特别是周边部分的印刷面容易缺少。另外，如果粘度大，则不容易形成空隙，电子放射量有变小的趋势。在阴极射线管中，从氧化物阴极取出电子的范围是电子通过第一栅极上开设的 0.2~0.6mm 左右的电子通过孔的范围，本来只在该范围内满足印刷的厚度条件即可，对上述的印刷厚度不要求严格的均匀性。可是，如果这样使电子放射物质层的厚度均匀，则能提高第一栅极和氧化物阴极的组装精度的裕度，有利于制造。

另外，使印刷用丝网的网孔为 120 目~500 目，如果比这更细密，则印刷用浆难以通过，另外，如果更稀疏，则网孔的迹象容易留在印刷面上，成为凹凸留下，将成为产生网纹的原因或射束增大的原因。

另外，使丝网的掩蔽部分的开口大致呈圆形，使其直径  $r_2$  比金属基体的直径  $r_1$  小 0.1mm 以上。其理由是：虽然脱离丝网后的印刷

用浆的边缘部分有些扩展，但如果其端部到达金属基体的侧面部分的丝网 2 的侧面，则在印刷时的压力的作用下，印刷用浆大量地移向侧面，周边部分的厚度减小，能形成厚度分布差异，其扩展范围的直径在 0.1mm 以下，如果在该范围以下，则不会发生这样的厚度的不均匀。

在上述实施例 1 中，作为形成电子放射物质层的印刷工序，说明了采用丝网印刷法的例，但印刷方法不限于丝网印刷，即使采用其他印刷方法也能使电子放射物质层的表面平坦，另外，即使采用其他印刷方法，电子放射量、寿命方面也存在同样的课题，上述实施例中所所述的印刷浆中的碱土金属碳酸盐的颗粒的条件作为解决课题的对策是有效的。

作为印刷工序中采用的印刷方法，有凸版印刷、平板印刷、凹版印刷及孔版印刷等。特别是作为容易控制浆的厚度的方式，行之有效的是凹版印刷、不用网孔的只有掩模的无网孔孔版印刷、或采用这些方式暂时印刷在平的橡胶板等上面后，再复制到金属基体上的间接印刷（转印方式）等。

另外，上述实施例中所所述的例如印刷浆中的粘合剂（硝化纤维素溶液）、溶剂（萘品醇等）、分散剂的组成或粘度、网孔的条件是丝网印刷的条件，与采用其他印刷方式时不同。例如，在凹版印刷、无网孔孔版印刷、复印方式时印刷浆的粘度，有必要设定得比丝网印刷时的高，但随着其他条件的不同，即使设定得高，比起丝网印刷来，往往不容易由于缺口等而走形。另外，在将粘度设定得高的情况下，有时与金属基体的涂敷性变坏，如果多调合一些粘合剂，有时会涂敷性会好。根据上述丝网印刷用浆的不同，在适合于各种印刷法的条件下，进行这些粘合剂、溶剂、分散剂的种类、以及组成的调整即可。

#### （实施例 2）

以下，根据附图说明本发明的另一实施例。图 6 是将本发明的实施例 2 的阴极射线管的氧化物阴极的一部分放大后的剖面图，图 7



是为了制造图 6 所示的阴极射线管，采用丝网印刷涂敷成为电子放射物质层的印刷用浆，使其干燥后的同一位置的剖面图。如图 7 所示，成为电子放射物质层的层 3 主要由作为碱土金属的碳酸盐的颗粒 5、以及空孔材料颗粒 7 构成。制成阴极射线管后，如图 6 所示，空孔材料颗粒 7 分解、蒸发而无残留，但该空孔材料颗粒所在的位置变成空隙。即形成适当的空隙、特别是在表面上形成孔。因此，能获得与现有例同等程度的电子放射量。另一方面，表面上有许多小孔，但没有大的凹凸，几乎观察不到网纹，电子束的直径变小，分辨率也提高了。

本实施例的阴极射线管的制造方法如下。作为成为电子放射物质的钡、锶、钙等的碱土金属碳酸盐的颗粒，作为一例采用针状颗粒，平均长度  $L$  为 4 至 15 微米、平均直径  $D$  为 0.4 至 15 微米、其比  $L/D$  为 20~5 左右的针状颗粒。含有空孔材料颗粒、以及碳酸盐，该空孔材料颗粒相对于碱土金属的碳酸盐的体积比为 5% 至 30%，颗粒直径平均为 1 微米至 20 微米，它在  $600^{\circ}\text{C}$  或其以下的温度时几乎完全分解、蒸发，作成印刷用浆。作为一例，该空孔材料颗粒 7 是丙烯酸树脂粉末，作为一例， $500^{\circ}\text{C}$  时完全蒸发。印刷用浆的其他构成物及粘度、印刷条件等与第一实施例相同。制作印刷用浆、印刷后，作为一例，在约  $100\sim 140^{\circ}\text{C}$  的温度下，使氧化物阴极干燥。直到该干燥工序结束，空孔材料仍为固体。另外，干燥后该印刷用浆的厚度为  $40\sim 150$  微米。

将它装入阴极射线管中，抽成真空。一边抽气，一边使温度上升，首先使萜品醇、分散剂的残留成分、粘接剂等有机成分分解、蒸发、除去。再用白热丝 4 或其他加热装置，使温度上升到  $600^{\circ}\text{C}$  或其以下的空孔材料颗粒分解、蒸发的温度，在该例中上升到  $500^{\circ}\text{C}$ ，使空孔材料颗粒分解、蒸发。碱土金属的碳酸盐颗粒的重叠·结构几乎不受该空孔材料颗粒蒸发的影响，空孔材料颗粒的脱离位置照原样作为空隙留下来。

此后，再用白热丝 4 升温，使碳酸盐分解后作为氧化物，制成

电子放射物质层3. 由于从碳酸盐变成氧化物, 稍微收缩一些, 但该颗粒的重叠·结构保持原样, 空孔材料颗粒的脱离位置在完成后也作为空隙留下来。另外, 上述干燥工序虽然是在一定温度的炉中进行的, 但也可以自然干燥, 另外, 也可以包括在下一次的抽气工序的一部分中, 最好是在不会由于蒸发太快而在电子放射物质层上产生裂纹、龟裂等的条件下, 除去液体成分, 使其固定, 在固定之前空孔材料颗粒仍为固体即可。

空孔材料颗粒不限于丙烯酸树脂粉末, 只要是印刷后在低温干燥工序后仍作为颗粒保留, 此后在  $600^{\circ}\text{C}$  或其以下的真空加热时能完全分解而被除去的颗粒即可。在干燥工序之前, 涂敷了浆料的层内的结构容易变化, 在那之前, 在颗粒会熔化、液化、分解·蒸发、不能保持其形状的情况下, 支撑颗粒的结构变化后, 就不会有掺入空孔材料颗粒的效果。

另外, 在即使超过  $600^{\circ}\text{C}$  空孔材料颗粒继续分解·蒸发、而不能除去的情况下, 如下所述, 电子放射量变小。碱土金属的碳酸盐大约在  $600^{\circ}\text{C}$  开始从碳酸盐分解成氧化物。一般说来, 分解时如果真空度不是非常低, 烧结后电子放射量变小, 这时引起由于空孔材料颗粒的分解·蒸发而产生气体的现象。另外, 所产生的碱土金属的氧化物与空孔材料颗粒分解的气体反应, 变成氧化物以外的例如氢氧化物等, 这一部分物质几乎不发射电子。因此, 在达到  $600^{\circ}\text{C}$  之前空孔材料颗粒必须分解·蒸发结束。另外虽然并非必须, 但为了降低空孔材料颗粒的分解·蒸发产生的气体的不良影响, 如果在使空孔材料颗粒完全分解·蒸发的温度下, 停止升温数十分钟左右有效果。

在现有例中用喷雾器涂敷电子放射物质的方式的情况下, 如果使用空孔材料颗粒, 则电子放射量的离散增大, 另外, 在寿命试验中用栅极阻断电子发射的电压(相当于进行黑显示用的必要电压, 以下称截止电压)多半发生较大的变化。其理由是: 用喷雾器制作的碳酸盐颗粒的结构本来就是以不稳定的结构为基础的, 所以如果由空孔材料颗粒形成空隙, 则完成时其结构被损坏, 电子放射量离

散，另外，如果长时间地工作，电子放射物质层中的钨蒸发，在工作过程中由于突然损坏，使得截止电压急剧变化。

与此不同，在作为形成电子放射物质层的方法采用印刷法的情况下，即使采用空孔材料颗粒，电子放射量的离散一点也不大，另外，在寿命试验中也几乎看不到截止电压的急剧变化。其理由是：印刷时碱土金属碳酸盐颗粒坚固地压在金属基体上，所以即使有由空孔材料颗粒形成的空隙，碳酸盐颗粒形成的结构稳定，所以完成时不会损坏，即使钨多少有些蒸发，也不会造成损坏。

可是，使用该空孔材料颗粒的该实施例 2 的方式与使用两种碳酸盐颗粒的实施例 1 相比较，电子放射量虽然稍微好些，但离散也大一些。这可以认为即使是采用印刷法，空孔材料颗粒蒸发后由电子发射物质颗粒形成的结构稍微有些不稳定。

在印刷用浆中，上述空孔材料颗粒相对于碱土金属碳酸盐的体积比必须为 5% 至 30%。如果达不到 5% 以上，则掺入空孔材料颗粒的效果小，电子放射量小。在使用空孔材料颗粒的情况下，如上所述，虽然电子放射量的离散大，但特别是在 30% 以上时，使空孔材料分解·蒸发后，空孔材料脱离后不能照样保留空隙，损坏率高，另外，全部完成后电子放射物质层容易损坏，电子放射量的离散变大。因此，在 5% 至 30% 的范围内，能看到一些离散，有很好的效果。

另外，如果颗粒的平均直径小于 1 微米，则空隙的大小不够，掺入的效果小。另外，如果颗粒的平均直径大于 20 微米，则在相当于空孔材料颗粒脱离后的表面位置的电子束的分布不均匀，有时引起网纹。如果颗粒的平均直径在 1 微米至 20 微米的范围内，就不会有这样的现象，能看到很好的效果。

另外，这里所谓空孔材料颗粒的直径  $D$ ，是指该颗粒在垂直于其最长的轴方向的断面内最大的长度而言。颗粒的平均直径是颗粒群内的颗粒直径的算术平均值。这些定义与构成电子放射物质层的碱土金属碳酸盐颗粒的尺寸的定义、以及平均的定义相同。

另外，这里，作为一例，使用了球形的空孔材料颗粒，但不必须是球形，只要满足其尺寸条件，就有同样的效果。

### (实施例3)

图8是将本发明的实施例3的阴极射线管的氧化物阴极的一部分放大后的剖面图，图9是为了制造图8所示的阴极射线管，采用丝网印刷方法涂敷成为电子放射物质层的印刷用浆，干燥后的同一位置的剖面图。如图9所示，成为电子放射物质层的层3主要由作为碱土金属的碳酸盐的颗粒5、6、以及空孔材料颗粒7构成。其中碱土金属的碳酸盐由作为第一群颗粒5的通常的针状颗粒、以及与该第一群颗粒相比，平均长度 $L$ 小，平均直径 $D$ 大的第二群颗粒构成。本实施例相当于制造第一实施例的阴极射线管时附加了空孔材料颗粒。制成阴极射线管后，如图8所示，空孔材料颗粒7分解、蒸发而不保留，但该空孔材料颗粒所在位置成为空隙。另外，由于空孔材料颗粒7和第二群颗粒6的作用，第一群颗粒相互之间的重叠进一步减少。因此，能获得与以往相同程度的电子放射量，另外，电子放射量的离散比实施例2的小，电子放射量增加了若干。另一方面，表面上虽然有许多小孔，但没有大的凹凸，几乎观察不到网纹，电子束的直径变小，分辨率也提高了。

这样在使用空孔材料颗粒、且作为碳酸盐使用两群颗粒的情况下，电子放射特性比只使用任意一群颗粒时都好。其理由可以认为：在作为碳酸盐使用两种颗粒的情况下，与使用空孔材料颗粒的情况相比较，虽然电子放射物质层的空隙变小，但另一方面，可以认为在使用空孔材料颗粒的情况下，空孔材料颗粒脱离后电子放射物质层的结构有点不稳定，如果其中有近似于球的颗粒，则电子放射物质层的结构就变得稳定了，其结果，电子放射量的离散变小，与此相对应，电子放射量也增加。

该阴极射线管的制造方法如下。作为成为电子放射物质的钡、锶、钙等的碱土金属碳酸盐的颗粒，使用两种形状的颗粒，第一群颗粒是平均长度 $L$ 为4至15微米、平均直径 $D$ 为0.4至15微米的

针状颗粒。第二群颗粒是平均长度为第一群颗粒的平均长度  $L$  的 60% 以下、平均直径为其 15 倍以上的短而粗的颗粒。将这些分别制作的碱土金属碳酸盐的两群颗粒混合起来，且使第一群颗粒的碱土金属的原子数比为 50% 至 95%，其他情况与实施例 2 相同，作成印刷用浆，此后的工序也与上述实施例 2 相同，制造阴极射线管。

#### (实施例 4)

在上述实施例 1、3 中给出了这样的例子，即作为一例，钡、锶、钙的原子比为 0.5: 0.4: 0.1，两群颗粒的比率都相等，将分别制作的第一群和第二群颗粒混合起来，且使第一群颗粒的碱土金属原子数比为 50% 至 95%。该钡、锶、钙的比率是由所制造的阴极射线管的电子放射效率决定的比例，将该比例分配给两群颗粒。

在本实施例中，为了维持上述钡、锶、钙的整体比率，使钡在第一群和第二群中的比率最佳化。第二群颗粒至少由钡和锶的碳酸盐构成，使其中的钡在碱土金属中的原子比为 30% 以下。第一群颗粒中，碱土金属中钡的原子比为 40% 至 70%。

第一群颗粒的钡的比率在该下限值以下时，功函数增加，由此可知电子放射量下降。第二群颗粒的电子放射本来就小，即使再小，可以认为对全体电子放射量几乎没有影响，另外，如后面所述，存在钡从第一群颗粒表面向第二群颗粒表面扩散的现象，实际上看不到差别。另一方面，在实施例 1 或实施例 2、实施例 3 中，存在的问题：如果改变截止电压，使控制电源的工作条件固定，则亮度变化。图 10 是表示本发明的实施例 4 的工作时间和截止电压的变化关系曲线图。在该实施例 4 中，截止电压随时间的变化小。其原因可以认为：由于第二群颗粒中的钡少，难以烧结，因此电子放射物质层的结构随时间变化小，截止电压随时间变化也小。

#### (实施例 5)

在上述实施例 1~4 中，采用直接印刷法，在金属基体 1 的表面上形成碱土金属的碳酸盐层，但在本实施例中，在形成碱土金属的碳酸盐层之前，采用电子束蒸镀或印刷等方法，在金属基体的表面

上形成厚度为 0.1 微米至 2 微米的以钨或钼为主要成分的膜。此后，为了使形成膜时的氧化物还原，可以在氢中进行从 900℃ 到 1000℃ 的加热处理。使用该金属基体，以上述的任意一个实施例为依据，形成碱土金属的碳酸盐层。

在用丝网印刷法在金属基体 1 上形成了实施例 1 至 4 所述的碱土金属的碳酸盐层的情况下，由于制造工序的条件裕度等原因，存在不能充分确保金属基体 1 和电子放射物质层 3 的涂敷性的情况。在这样的情况下，在阴极射线管工作过程中，电子放射物质层会从基体 1 隆起或剥离，截止电压急剧变化，另外产生电子放射量急剧减少的问题。与此不同，在本实施形态中，提高涂敷性、防止这样的电子放射物质层隆起或剥离，不存在产生截止电压变化的问题。其理由可以认为：如果在金属基体上设置上述这样的薄的以钨或钼为主要成分的层，则钨或钼与构成金属基体的镍互相扩散，因此，在表面上形成凹凸，印刷用浆被印刷压力压入该凹部，使得涂敷性变好。

在该金属基体上形成涂敷膜的材料的主要成分可以是钨或钼，例如，含有百分之几十的镍即可，另外也可以含有钨和钼两者。

另外，在上述实施例 2~5 中，作为印刷浆的涂敷方法说明了采用丝网印刷的例，但如实施例 1 所述，即使采用其他印刷方法，也具有同样的效果。

#### (实施例 6)

图 11 是将本发明的实施例 6 的阴极射线管的氧化物阴极的一部分放大的剖面图。在上述实施例 1~5 中，作为一例金属基体上的形成电子放射物质层 3 的面是平面，但在本实施例中呈凹状，中央部分塌陷。作为一例，金属基体是直径为 15mm 的圆盘，中央部分相对于周边部分低 0.3mm。在电子放射物质层 3 的前面形成引出电子的电位分布，在其中央部分设置着从电子通过孔 10、11 引出电子的第一栅极 8 和第二栅极 9。虽然图中未示出，但在这两个栅极的前面还设有几个栅极，这些栅极的结构虽然在实施例 1~5 中未说明，

但结构相同。如该图 11 所述，电子放射物质层 3 的中央部分厚，周边部分薄，但表面呈平面状。在第一栅极的电子通过孔 10 的位置处第一栅极 8 和电子放射物质层 3 的距离决定引出电子的电场，所以影响电子放射量，其结果，如果电子放射物质层 3 的表面不是平面状，例如中央部分呈凸状，就必须使电子放射物质层 3 和第一栅极的水平方向的位置一致。另一方面，在电子放射物质层 3 如该实施例 6 所示呈平面状的情况下，如果使电子放射物质层 3 和第一栅极的垂直方向的距离准确地一致，则引出电子的电场一定，即使电子放射物质层 3 和第一栅极的孔的水平方向位置不那么准确地对正也可以。因此制造简单。在实施例 1~5 中，可以这样使电子放射物质层 3 的表面呈平面状，有利于提高印刷浆的粘度。可是，如果提高印刷浆的粘度，则印刷面的缺陷等有增加的趋势。另一方面，印刷浆粘度小时，由于表面张力的作用，有中央部分升高的趋势。在该实施例 6 中，由于使金属基体 1 表面的中央部分凹陷，所以即使粘度小时，也能使电子放射物质层 3 的表面呈平面状。

该电子放射物质层 3 大致呈平面的条件由金属基体 1 的塌陷量（中央部分和周边部分的高度差）和粘度的大小决定，例如，如果塌陷量大，需要使粘度小，条件看起来比较容易。可是，如果粘度小，则离散变大，难以控制。因此，粘度最好在 1000cP 以上，与此相对应，需要使塌陷量在 0.1mm 以下。另外，如果塌陷量在 0.1mm 以上，则需要增加电子放射物质层 3 的厚度，如果塌陷量超过 0.15mm（150 微米），则电子放射物质层 3 的厚度超过 150 微米，电子放射量开始减小，不好。另外，如果粘度大，则电子放射物质层的中央部分的厚度不比周边部分大，这样就不需要使金属基体的中央部分凹陷。其粘度的上限为 6000cP。

另外，通过使周边部分比金属基体的中央部分高，能防止印刷浆水平方向流动或蔓延、具有不需要严格要求印刷的水平方向的位置精度的效果。印刷用浆的粘度与该效果一点关系也没有。

金属基体 1 的塌陷的形状，对应于使前者的电子放射物质层的

表面呈平面的效果来说，最好近似于球面，但如果呈轴对称、中央部分深、随着向周边部分靠近而逐渐变浅的形状是有效的。另一方面，对应于防止后者的印刷浆沿水平方向流动或蔓延的效果来说，使周边部分相对于中央部分高即可，即使从中央部分至周边部分附近几乎呈平面也十分有效。

(实施例 7)

图 12 是将本发明的实施例 7 的阴极射线管的氧化物阴极的一部分放大的剖面图。金属基体 1 的形成电子放射物质层 3 的面呈平面，电子放射物质层 3 的表面的中央部分朝向第一栅极 8 的电子通过孔 10 凸起。这样由于使电子放射物质层 3 的表面呈凸状，所以使印刷浆的粘度小，作为一例调整为 1000~6000cP，进行印刷。

这样由于放射电子的面相对于第一栅极 8 的电子通过孔 10 呈凸状，所以电子束的直径变小，提高了图像质量。使放射电子的面呈凸状，致使电子束的直径变小，这在特开昭 63-187528 号公报等中已有说明。其理由大致可以认为如下。即，通过电子通过孔 10 的电子中从离开了电子通过孔 10 的中心线的位置放射的电子构成射束的周边部分，该部分由于通过电子透镜的周边部分，所以容易产生像差，容易扩展。如果使放射电子的面呈凸状，则在靠近电子通过孔 10 的中心线附近而离开中心线的位置，电子放射面和第一栅极 8 的距离大，所以电子放射难。因此，成为使电子束扩展的原因的周边部分的电子放射量的比率减小，所以电子束的直径变小。另外，在特开昭 63-187528 号公报等中，需要将金属基体高精度地加工成凸状，与此不同，在本发明的实施例 7 中，不需要将金属基体加工成凸状，只调整印刷条件，就能形成凸状的放射电子的面。

如图 12 所示，关于第一栅极 8 的面和放射电子的位置的距离这样设定，假设电子通过孔 10 的中心线上的距离  $L_0$  和电子通过孔 10 的周边上的距离  $L_s$  的差为  $dL(L_s - L_0)$ 。这样放射电子的面的凸状大者 ( $dL$  大者) 使电子束的直径小的效果大，但即使  $dL$  小也有效果，例如，即使 0.01mm 左右，射束直径也能减小百分之几。这样由于



使放射电子的面的中央呈凸状，如上所述，减小印刷浆的粘度即可，在 6000cP 以下开始呈凸状，而在 6000cP 以上几乎呈平坦状，而不呈凸状。如果减小粘度，则 dL 变大，但如果在 1000cP 以下，形状中的离散大，例如很难做到使凸状中心置于金属基体的中心，很难使凸状中心和第一栅极的中心重合。

另外，如果作为凸状中心的金属基体的中心和第一栅极的中心偏移，射束的分布不正常，容易引起网纹，所示的直径变大。如果该凸状中心和第一栅极的中心的偏移为第一栅极的电子通过孔 10 的直径的 20% 以下，则可以认为具有减小电子束的直径的效果。这样有必要准确地使电子放射物质层和第一栅极的电子通过孔 10 彼此在水平方向的位置一致，虽然麻烦，但使光学位置一致是可能的。

#### (实施例 8)

图 13 是将本发明的实施例 8 的阴极射线管的氧化物阴极的一部分放大的剖面图。金属基体 1 的形成电子放射物质层 3 的面被加工成凸状，另外电子放射物质层 3 的中央部分厚，周边部分薄，电子放射物质层 3 的表面朝向第一栅极 8 的电子通过孔 10 的中央部分呈大的凸状。为了使金属基体 1 呈凸状，例如可以将金属基体 1 含有适当的微量成分的镍板冲切成圆盘状，使冲切夹具的一侧呈凸状，使另一侧呈凹状即可，虽然难以减小离散，但考虑夹具的离散、磨损条件、仔细地控制冲切条件，减小离散还是可能的。另一方面，如果与实施例 7 同样地控制印刷条件，则能使电子放射物质层 3 的中央部分厚。例如，减小印刷浆的粘度，调整为 1000~6000cP 即可。

这样由于放射电子的面相对于第一栅极 8 的电子通过孔 10 呈大的凸状（使曲率更小），所以即使与实施例 7 比较，电子束的直径也变得 smaller，提高了图像质量。这样使放射电子的面的凸状的曲率越小，电子束的直径就越小，图像质量就会更高。其理由可以这样认为：与实施例 7 的凸状效果的理由一样，关于电子放射，通过减小凸状曲线，使离开中心线位置的电场强度变小，从而作为使电子束的直径增大的主要原因的来自离开中心线位置的电子放射变得更

小。

这样通过使金属基体 1 和电子放射物质层 3 两者都呈凸状，能减小曲率。在只减小金属基体 1 的曲率的情况下，随着曲率的变小，曲率的高散变大。另外，对于电子放射物质层 3，在印刷条件下，增大凸状是有限的。因此，通过将两者组合起来，能高精度地形成曲率小的放射电子的面。

(实施例 1~13、比较例 1~7)

本实施例是比在实施例 1 中说明过的内容更具体的实施例。作为成为电子放射物质的碱土金属碳酸盐的颗粒，使用两群颗粒，将其平均长度  $L$  和平均直径  $D$ 、以及两群颗粒的混合比（碱土金属的原子数比率、第一群的比率）示于表 1 中。任何一种碱土金属都由钡、锶、钙构成，其原子比为 0.5: 0.4: 0.1。其中对碱土金属碳酸盐添加 3 重量%的铈颗粒，对应于该混合粉末 100g，添加分散剂 3~5g、醋酸丁酯的 5%硝酸纤维素溶液 3.3g、萘品醇 40~60g，一边混合，一边主要用分散剂和萘品醇的添加量调整粘度，使其大致为 4000cP，制成印刷用浆。

金属基体的主要成分为镍，含有硅 0.08 重量%、以及镁 0.04 重量%，直径  $r_1$  为 1.6mm，厚度为 80 微米。印刷用的丝网的网孔为 250 目，掩模的开口直径  $r_2$  为 14mm。印刷后在 110℃ 的大气中干燥 30 分钟，这时电子放射物质层的厚度约 80 微米。此后，氧化物阴极被装入作为阴极射线管的监视器用 17 英寸彩色布朗管中，在规定的工序之后，进行了电子放射量、网纹、电子束直径的测定。将其结果示于表 1 中。

电子放射特性在通常的工作条件下，即使在作为最严格的条件的白色显示时进行评价，由于不明白差，所以在进行该白色显示的状态下，降低加在白热丝 4 上的电压，使电子放射物质层的温度降低，根据这时的电子放射量的减少情况，评价了电子放射特性。具有这样的特性：如果从额定值开始减少加在白热丝上的电压，则最初电子放射量不变，一旦达到某一施加电压时，电子放射量便急剧

下降。在表 1 中，将与通常工作条件下加在白热丝上的电压（额定值）对应的电子放射量的 70% 时的白热丝上的施加电压的比率  $P$  作为电子放射量的评价值（值越小越好）。该比率  $P$  表示该氧化物阴极的电子放射量的余裕，例如，根据它能推测寿命特性，另外，反映电子放射特性。通过目视比较网纹，进行与安装了现有例的阴极的同样的监视器用 17 英寸布朗管相同的显示，表 1 中，○表示非常好，○表示好，△表示相同。另外，关于射束直径，进行点显示，用流过偏转线圈中的电流，一边使其位置稍微偏移，一边测量亮度分布，获得了电子束分布。将该电子束分布的半幅值与上述的安装了现有例的阴极的布朗管进行比较，将其比率作为电子束直径示于表 1 中。该值越小越好。

特别是从上表 1 中的实施例 1~5、比较例 1~4 可知，如果碳酸盐的第一群颗粒的比率在 50% 至 95% 的范围内，则电子放射量与现有例相同，网纹、电子束直径都得到了改善。用与第二群颗粒的混合比率的关系进行比较，如果容易放射电子的第一群的颗粒比率小，则电子放射量变少（值变大），如果第一群的颗粒比率大，则有时电子放射物质层的空隙少，所以电子放射量稍微变小，同时离散变大。

另外，从实施例 6~8 或实施例 9~11、比较例 5 可知，如果第二群颗粒的直径  $D$  小，则电子放射物质层的空隙变小，电子放射量变少，所以第二群颗粒的直径  $D$  为第一群颗粒的直径  $D$  的 15 倍以上是有必要的。另外，从实施例 6~8、比较例 6 可知，如果第二群颗粒的长度  $L$  近似于第一群颗粒的长度  $L$ ，则电子放射物质层的空隙变小，电子放射量变少，所以第二群颗粒的长度  $L$  是第一群颗粒的长度  $L$  的 60% 以下是有必要的。另外，用扫描型电子显微镜确认了在第二群颗粒的直径  $D$  小的情况下和长度  $L$  大的情况下，电子放射物质层的空隙变小的形态，在第一群颗粒的比率大的情况下，电子放射物质层的空隙变小而重叠。

表 1

编号	第 1 群颗粒 的比率 (%)	第 1 群 L( $\mu$ m) D( $\mu$ m)		第 2 群 L( $\mu$ m) D( $\mu$ m)		电子放射 量: 裕度(%)	网纹	电子束 直径(%)
实施例 1	95	5	0.7	2.0	1.9	68 $\pm$ 4	○	75
实施例 2	90	5	0.7	2.0	1.9	67 $\pm$ 4	○	80
实施例 3	75	5	0.7	2.0	1.9	66 $\pm$ 3	○	80
实施例 4	65	5	0.7	2.0	1.9	67 $\pm$ 3	○	85
实施例 5	50	5	0.7	2.0	1.9	69 $\pm$ 3	○	85
实施例 6	95	5	0.7	2.0	1.05	70 $\pm$ 4	○	75
实施例 7	75	5	0.7	3.0	1.05	68 $\pm$ 3	○	80
实施例 8	50	5	0.7	3.0	1.05	71 $\pm$ 3	○	80
实施例 9	95	5	0.7	1.2	1.1	69 $\pm$ 5	○	75
实施例 10	75	5	0.7	1.2	1.1	67 $\pm$ 3	○	80
实施例 11	50	5	0.7	1.2	1.1	69 $\pm$ 3	○	80
实施例 12	75	8	0.9	3.8	3.2	67 $\pm$ 3	○	80
实施例 13	75	5	1.2	7.5	7.0	67 $\pm$ 4	○	85
比较例 1	100	5	0.7	-	-	79 $\pm$ 6	○	75
比较例 2	97	5	0.7	2.0	1.9	70 $\pm$ 7	○	80
比较例 3	30	5	0.7	2.0	1.9	77 $\pm$ 5	-	80
比较例 4	0	-	-	2.0	1.9	84 $\pm$ 4	○	-
比较例 5	75	5	0.7	2.0	0.8	76 $\pm$ 5	○	80
比较例 6	75	5	0.7	3.8	3.2	72 $\pm$ 6	○	80
比较例 7	75	4	1.2	8.5	8.2	67 $\pm$ 5	○	90
现有例	100	5	0.7	-	-	66 $\pm$ 3	△	100

另外, 从实施例 12~13、比较例 7 可知, 如果第二群颗粒的直径 D 变大, 则会有电子放射少的第二群颗粒的痕迹, 造成电子放射分布不匀, 容易形成网纹, 且电子束直径变得太粗, 所以第二群颗粒直径有必要在 7 微米以下。关于第二群颗粒和电子束的不匀的关系, 确认了阴极表面上的电子束的分布和用扫描型电子显微镜进行的表面上的第二群颗粒的分布一致。但是, 第二群颗粒直径即使超过 7 微米, 网纹、电子束直径也比现有例好, 确认了本发明的效果。

(实施例 14~24、比较例 8~12)

本实施例是比在实施例 2 中说明过的内容更具体的实施例。成为电子放射物质的碱土金属碳酸盐是由碱土金属钡、锶、钙构成的针状颗粒, 其原子比为 0.5: 0.4: 0.1, 平均长度 L 为 5 微米, 平均

直径  $D$  为 0.7 微米。其中对碱土金属碳酸盐添加 3 重量%的氧化钨粉末，另外作为空孔材料颗粒，按照表 2 所示的体积比率，对碱土金属碳酸盐混合了球状的表 2 所示的平均直径为  $D$  的丙烯酸树脂粉末即聚甲基丙烯酸甲酯。只对于实施例 24 来说，空孔材料颗粒大致呈圆柱状，平均直径  $D$  为 3 微米，平均长度  $L$  为 15 微米。对应于该混合粉末 100g，添加分散剂 3~5g、醋酸丁酯的 5% 硝酸纤维素溶液 3.0g、萘品醇 40~60g，一边混合，一边主要用分散剂和萘品醇的添加量调整粘度，使其大致为 5000cP，制成印刷用浆。

仅在比较例 12 中，不进行印刷，而用喷雾法形成了电子放射物质层。印刷用浆是适合于喷雾法的与上述的浆不同的浆。

金属基体、印刷用丝网、掩模与实施例 1 相同。印刷后在 110℃ 的大气中干燥 30 分钟，这时电子放射物质层的厚度约 80 微米。另外，从上述的浆化工序至干燥工序空孔材料颗粒一直保持着颗粒状态。在到此为止的工序中没有问题的氧化物阴极被装入作为阴极射线管的监视器用 17 英寸布朗管中，一边用扩散泵抽成真空，一边首先用炉将全体加热到 380℃ 后，通过电磁感应加热阴极附近（电子枪部分），使阴极的温度在 500℃ 下保持 30 分钟。在该工序中空孔材料颗粒几乎完全蒸发。此后，使白热丝通电，只提高阴极的温度，在最高温度为大约 1000℃ 的规定温度方式下，碱土金属的碳酸盐被分解成氧化物，制成电子放射物质层。在其他规定的工序之后，进行了电子放射量、网纹、电子束直径的测定。将其结果示于表 2 中。

表 2

编号	空孔材料的 比率 (体积 %)	空孔材料尺 寸直径 D ( $\mu\text{m}$ )	电子放射 量: 裕度 (%)	网纹	电子束直径 (%)
实施例 14	5	5 (球状)	$68 \pm 4$	○	75
实施例 15	10	5 (球状)	$66 \pm 3$	○	80
实施例 16	20	5 (球状)	$65 \pm 4$	○	80
实施例 17	30	5 (球状)	$65 \pm 5$	○	85
实施例 18	5	1 (球状)	$70 \pm 4$	○	75
实施例 19	20	1 (球状)	$68 \pm 3$	○	80
实施例 20	30	1 (球状)	$69 \pm 4$	○	80
实施例 21	5	20 (球状)	$69 \pm 4$	○	80
实施例 22	20	20 (球状)	$66 \pm 3$	○	85
实施例 23	30	20 (球状)	$67 \pm 5$	○	90
实施例 24	20	3 × 15 (圆柱)	$66 \pm 3$	○	80
比较例 8	3	5 (球状)	$74 \pm 5$	○	75
比较例 9	40	5 (球状)	$70 \pm 7$	○	80
比较例 10	20	0.5 (球状)	$75 \pm 5$	○	80
比较例 11	20	25 (球状)	$67 \pm 4$	Δ ~ ○	95
比较例 12	10	2 (球状)	$68 \pm 7$	Δ	105

(1) 实施例 24 使用了圆柱状的空孔材料。

(2) 比较例 12 用喷雾法作成。

特别是从上表 2 中的实施例 14~17、比较例 8~9 可知, 如果空孔材料颗粒相对于碳酸盐的比率在 5 体积%至 30 体积%的范围内, 则电子放射量与现有例相同, 网纹、电子束直径都得到了改善。如果空孔材料颗粒的比率比上述的小, 则电子放射量变少, 如果空孔材料颗粒的比率大, 则电子放射量稍微变小, 同时离散变大。

另外, 从实施例 18~23、比较例 10~11 可知, 如果空孔材料颗粒的平均直径 D 小, 则空隙的尺寸变小, 电子放射量变少, 另外, 如果平均直径 D 大, 则空孔材料颗粒脱离后所对应的电子束的分布变得不均匀, 有时网纹的程度与现有例相同, 另外电子束的直径也不那么小。从这些例可知, 空孔材料颗粒的平均直径 D 最好为 1 微米~20 微米。另外, 用扫描型电子显微镜和电子束分布测定装置, 确认

了这些电子放射物质的表面状态和电子束的分布。

另外，实施例 24 是使用圆柱状的空孔材料颗粒的例子，但表现出了与使用平均直径  $D$  大致相同的球状的空孔材料颗粒的情况几乎相同的特性，可见空孔材料颗粒即使不是球状也具有同样的效果。

从比较例 12 可知，浆中包含空孔材料颗粒，并采用喷雾法时，电子放射特性中离散大。另外，进行了寿命试验，结果表明截止电压有时变化大。这些都是由于如果将空孔材料颗粒和喷雾法组合起来，而导致电子放射物质层的结构不稳定所致。

#### (实施例 25~34)

本实施例是更具体地表示在实施例 3 中说明过的内容的例子。作为成为电子放射物质的碱土金属碳酸盐的颗粒，使用两群颗粒，第一群是平均长度为 5 微米、平均直径为 0.7 微米的针状颗粒，第二群颗粒的尺寸以及两群颗粒的混合比示于表 3 中。任何一种碱土金属都由钡、锶、钙构成，其原子比为 0.5: 0.4: 0.1。其中对碱土金属碳酸盐添加 3 重量%的氧化钛颗粒，另外，作为空孔材料颗粒，按照表 3 所示的体积比率，对碱土金属碳酸盐混合了球状的表 3 所示的平均直径为  $D$  的一种丙烯酸树脂即聚甲基丙烯酸甲酯粉末。关于实施例 35，添加了氧化钛。对应于该混合粉末 100g，添加分散剂 3~5g、醋酸丁酯的 5%硝酸纤维素溶液 3.5g、萘品醇 40~60g，一边混合，一边主要用分散剂和萘品醇的添加量调整粘度，使其大致为 5500cP，制成印刷用浆。金属基体、印刷用丝网、掩模与实施例 1~24 相同，此后的工序与实施例 14~24 相同。关于监视器用 17 英寸布朗管，进行了电子放射量、网纹、电子束直径的测定。将其结果示于表 3。

表 3

编号	第 1 群颗粒的比率 (%)	第 2 群		空孔材料的比率和 D		Sc 量 (%)	电子放射量裕度 (%)	网纹	电子束直径 (%)
		L(μm)	D(μm)	(%)	(μm)				
实施例 25	95	2.0	1.9	20	5	3	65±3	○	75
实施例 26	75	2.0	1.9	20	5	3	62±2	○	80
实施例 27	50	2.0	1.9	20	5	3	65±2	○	80
实施例 28	75	3.0	1.05	20	5	3	64±2	○	80
实施例 29	75	1.2	1.1	20	5	3	63±2	○	80
实施例 30	95	2.0	1.9	5	5	3	65±3	○	80
实施例 31	75	2.0	1.9	10	5	3	64±2	○	80
实施例 32	50	2.0	1.9	30	5	3	66±3	○	80
实施例 33	75	8	1.9	20	1	3	64±2	○	80
实施例 34	75	5	1.9	20	20	3	64±3	○	85
实施例 35	75	2.0	1.9	20	5	0	63±2	○	80

从上表 3 可知, 利用空孔材料颗粒和第二群颗粒, 使得第一群颗粒相互之间的重叠进一步减少, 所以电子放射量能获得与表 1 所示的现有例相同程度的或更高的电子放射量, 另外, 与不使用空孔材料颗粒或第二颗粒群两者中的任意一者的实施例 1~24 相比较, 电子放射量全都增加了若干, 同时特别是离散变小。另外, 不含有氧化铈的实施例 35 也具有大致相同的效果。另外, 如果含有氧化铈, 则通过另外的途径确认了寿命特性有所提高。

#### (实施例 36~37)

本实施例是更具体地表示在实施例 4 中说明过的内容的例子。作为成为电子放射物质的碱土金属碳酸盐的颗粒, 使用两群颗粒, 第一群是平均长度为 5 微米、平均直径为 0.7 微米的针状颗粒, 第二群在实施例 36、37 中都是平均直径 D 约 2 微米的大致呈球状的颗粒, 使碱土金属中的第一群颗粒的比率为碱土金属的原子数比即 75%。两群都由钡、锶、钙构成, 第一群颗粒的原子比为 0.5: 0.4: 0.1, 第二群的原子比在实施例 36 中为 0.3: 0.6: 0.1, 在实施例 37 中为 0.15: 0.75: 0.1。其中对碱土金属碳酸盐添加 3 重量%的氧化铈颗粒, 另外, 作为空孔材料颗粒, 按照 20 体积%的比率, 对碱土



金属碳酸盐混合了球状的平均直径为 5 微米的一种丙烯酸树脂即聚甲基丙烯酸甲酯的粉末。以上的规格除了第二群颗粒的组成比以外，与实施例 26 相同，除此以外的规格、工序也与实施例 26 相同。该监视器用 17 英寸布朗管完成后，首先进行了电子放射量、网纹、电子束直径的测定。将其结果示于表 4。

表 4

编号	第 1 群颗粒 的比率(%)	第 2 群		电子放射 量: 裕量(%)	网纹	电子束 直径(%)
		L(μm)	D(μm)			
实施例 36	30	0	-	63±3	○	80
实施例 37	15	0	-	65±2	○	85
参考					○	
(实施例 27)	50	0	-	62±2	○	80
实施例 38	50	0.4	φ1.3	61±2	○	80
实施例 39	50	0.9	φ1.3	62±2	○	80
实施例 40	50	0.9	φ0.3×7	61±2	○	80
实施例 41	50	0.4(Mo)	φ1.3	62±2	○	80

从上面的表 4 可知，虽然实施例 26 的电子放射量稍好些，但与现有例（表 1）相比，电子放射量都大致相同，网纹、电子束直径都好。进行了该实施例 26、36、37 的寿命试验，将这时的截止电压的变化示于图 10。图中，分别用 A、B、C 表示实施例 26、36、37。从该图可知，如果使第二群颗粒的钨的比率在 30% 以下，则能减小截止电压的变化。该寿命试验后，用扫描型电子显微镜观察了表面，与实施例 26 比较，确认了实施例 36 和 37 未进一步烧结。

另外，将与实施例 37 规格相同的阴极装入俄歇分析装置中，在真空中加热，从碱土金属碳酸盐分解成氧化物后，在大约 750℃ 的温度下一边工作，一边调整第二群颗粒表面的组成变化。其结果表明，1 小时左右钨增加到接近于第一群颗粒的比率。由此可以推测，实施例 36、37 的电子放射量与实施例 26 一点变化也没有的理由在于：本来第二群颗粒的电子放射量少，以及来自该第一群颗粒的扩散引起的表面钨的增加。另外，可知使俄歇分析装置内的阴极再工作约 100 小时后，一边用氦离子检查表面，一边调整组成时，内部的

钨一点也不增加。因此，可以认为能抑制除了表面以外的钨少的部分由于烧结引起的变形。

(实施例 38~41)

本实施例是更具体地表示在实施例 5 中说明过的内容的例子。金属基体 1 的主要成分为镍，含有硅 0.08 重量%、以及镁 0.04 重量%，直径  $r_1$  为 1.6mm，厚度为 80 微米，实施例 38 在其表面的中央部分直径为 1.3mm 范围内附加了厚度为 0.4 微米的钨膜。实施例 39 在金属基体表面的中央部分直径为 1.3mm 范围内附加了厚度为 0.9 微米的钨膜。实施例 40 将 7 个厚度为 0.9 微米、直径为 0.3mm 的呈圆形图形的钨膜配置在金属基体表面上，且以 0.4mm 的间距用 6 个图形包围着中央的 1 个。实施例 41 在金属基体表面的中央部分直径为 1.3mm 范围内附加了厚度为 0.4 微米的钨膜。所有的膜都是用电子束蒸镀法形成的。这些实施例 38~41 都印刷了印刷用浆，此后的制造方法与现有例 26 相同。

该阴极射线管的电子放射特性、网纹、电子束直径如上面的表 4 所示，与实施例 26 相同，没有显著的差异。

另一方面，在金属基体上不蒸镀钨的实施例 26 等的本发明的实施例中，在寿命试验中截止电压照样以百分之几的比例急剧变化，而且有时电子放射量也减少。观察了引起这种现象的阴极表面时，弄清了电子放射物质层从金属基体离开、浮起、进而剥离。因此，印刷、干燥后，用一定风量的空气吹全部制品，进行涂敷性试验，只使用成为电子放射物质层的层不剥离的制品。因此，在上述的寿命试验中，没有电子放射物质层浮起、截止电压急剧变化者，但必须进行涂敷性试验，干燥工序后，存在出现 10% 左右不良等问题。与此不同，该实施例 38 在涂敷性试验中基本上没有发生剥离。因此，只进行每一批的抽样检查即可，另外，如果使条件进一步最佳化，可以考虑取消涂敷性试验，不合格率进一步减小。

在该实施例中提高了涂敷性的理由虽然可以认为是由于金属基体表面上因钨或钼和镍互相扩散而形成凹凸，印刷的电子放射物质

进入凹处，使得涂敷性变好，但实际上该阴极被埋在树脂中，切开断面用扫描型电子显微镜观察时，观测到金属基体的凹凸、以及进入其中的电子放射物质，证实了其效果。

具有本发明的氧化物阴极的阴极射线管由于在以镍为主要成分的金属基体上，具有包含碱土金属氧化物的电子放射物质层，上述碱土金属氧化物由其形状呈针状的第一群颗粒、以及与该第一群颗粒不同而呈块状的第二群颗粒的混合物构成，上述第二群颗粒的平均长度为第一群颗粒的平均长度的 60% 以下，而且第二群颗粒的平均直径为第一群颗粒的平均直径的 15 倍以上，另外构成上述电子放射物质层的碱土金属氧化物中的第一群颗粒的比率，即碱土金属氧化物的原子数比，达 50% 至 95%，所以通过碱土金属氧化物的晶粒随机地重叠，在电子放射物质层中能形成空隙，所以能获得足够大的电子放射量。

由于通过印刷形成了构成阴极的电子放射物质层的层，所以电子放射分布均匀，能抑制网纹的发生，另外，构成了电子束直径小、分辨率高的阴极射线管。

另外，由于第二群颗粒是平均直径为 7 微米以下的球形颗粒，所以在电子束分布中不出现电子放射少的第二群颗粒的痕迹，所以能抑制网纹的发生，能使电子束直径小。

另外，由于第二群颗粒至少由钡和锶的氧化物构成，规定该第二群颗粒中的钡的总量相对于第二群颗粒中的碱土金属的总量的原子比为 30% 以下，所以即使经过制造工序，也能减少变形，所以能使截止电压的变化小。

另外，由于金属基体的形成放射物质层的面形状大致呈直径为  $r_1$  (mm) 的圆形，上述电子放射物质层的平面形状大致呈直径为  $r_2$  (mm) 的圆形，且满足

$$r_2 < r_1 - 0.1$$

所以能控制电子放射物质全体的形状，能使厚度一定，能减小特性的离散。

另外，由于在金属基体和电子放射物质层之间具有以钨或钼为主要成分的层，所以电子放射物质层和金属基体的涂敷性好，从而截止电压的变化小，寿命特性好。

本发明的第一种具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法的特征在于包括以下工序：通过印刷，将包含要成为电子放射物质的碱土金属的碳酸盐颗粒的印刷用浆，涂敷在构成氧化物阴极的结构体的以镍为主要成分的金属基体上的工序；使在上述工序中涂敷的印刷用浆固定在上述金属基体上的干燥工序；以及在将氧化物阴极装入阴极射线管后，为了使上述碱土金属的碳酸盐成为电子放射物质的氧化物而一边抽真空边加热的工序，而且，作为上述印刷用浆中的碱土金属的碳酸盐，使用包含其形状呈针状的第一群颗粒、以及与该第一群颗粒不同而呈块状的第二群颗粒的混合物的碱土金属的碳酸盐，该第二群颗粒的平均长度为第一群颗粒的平均长度的 60% 以下，第二群颗粒的平均直径为第一群颗粒的平均直径的 15 倍以上，另外构成上述电子放射物质层的碱土金属氧化物中的第一群颗粒的比率，即碱土金属氧化物的原子数比，为 50% 至 95%，所以表面上没有大的凹凸，从而电子放射分布均匀，能抑制网纹的发生，另外，构成了电子束的直径小的分辨率高的阴极射线管。另外通过碱土金属氧化物的晶粒随机地重叠，在电子放射物质层中能形成空隙，所以能获得足够大的电子放射量。

本发明的第二种具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法包括以下工序：通过印刷，将包含平均直径为 1 微米至 20 微米的空孔材料颗粒的印刷用浆，涂敷在构成氧化物阴极的结构体的以镍为主要成分的金属基体上的工序；使在上述工序中涂敷的印刷用浆固定在上述金属基体上的干燥工序；以及在将氧化物阴极装入阴极射线管后，为了使上述碱土金属的碳酸盐成为电子放射物质的氧化物而边抽真空边加热、通过该加热将上述空孔材料颗粒除去的工序，由于电子放射物质层中的空孔材料颗粒蒸发后变成空隙，从而能获得足够大的电子放射量。

另外，由于空孔材料颗粒相对于碱土金属的碳酸盐的体积比为5%至30%，所以能获得足够大的电子放射量，同时能抑制其离散。

另外，由于空孔材料颗粒为丙烯酸树脂粉末，所以在干燥工序结束之前能可靠地保持其形状，而且，在达到600℃之前能完全蒸发，所以能在电子放射物质层中形成有效的空隙。

另外，由于作为印刷用浆中的碱土金属的碳酸盐，使用包含其形状呈针状的第一群颗粒、以及与该第一群颗粒不同而呈块状的第二群颗粒的混合物的碱土金属的碳酸盐，该第二群颗粒的平均长度为第一群颗粒的平均长度的60%以下，而且第二群颗粒的平均直径为第一群颗粒的平均直径的15倍以上，另外构成上述电子放射物质层的碱土金属氧化物中的第一群颗粒的比率规定为，碱土金属氧化物的原子数比为50%至95%，由于电子放射物质层中的空孔材料颗粒蒸发后变成空隙，且通过碱土金属氧化物的晶粒随机地重叠而形成空隙，同时能保持空隙，从而能获得足够大的电子放射量，另外能减少电子放射量的离散。

本发明的第一及第二种具有氧化物阴极的阴极射线管的制造方法中，由于印刷方法采用丝网印刷，印刷用浆包含硝化纤维素溶液和乙基纤维素溶液两者中的至少一者、萜品醇、以及分散剂，而且，其粘度为2000cP~10000cP，另外，涂敷印刷用浆时使用的网孔采用120目~500目的网孔，干燥工序后涂敷的印刷用浆的涂敷厚度为40微米~150微米，所以能在不合格率小的条件下进行厚度均匀的印刷。

另外，由于形成放射物质层的金属基体的面的形状大致呈直径为 $r_1$  (mm)的圆形，上述电子放射物质层的平面形状大致呈直径为 $r_2$  (mm)的圆形，且规定满足

$$r_2 < r_1 - 0.1$$

所以能进行一定厚度的印刷。

另外，通过使金属基体的形成电子放射物质层的面呈凹状，即使印刷浆的粘度小，也能使放射电子的面平坦，所以能减少印刷时

的不良现象，而且，能简单地进行阴极和第一栅极的电子通过孔的位置的重合。

另外，通过使干燥工序后的印刷浆的外观形状、或电子放射物质层的外观形状至少朝向取出电子的方向，且使取出电子的部分呈凸状，能简单地减小电子束的直径。

另外，再通过使金属基体的形成电子放射物质层的面呈凸状，能使电子束的直径的精度好、而且直径更小。

#### 工业上利用的可能性

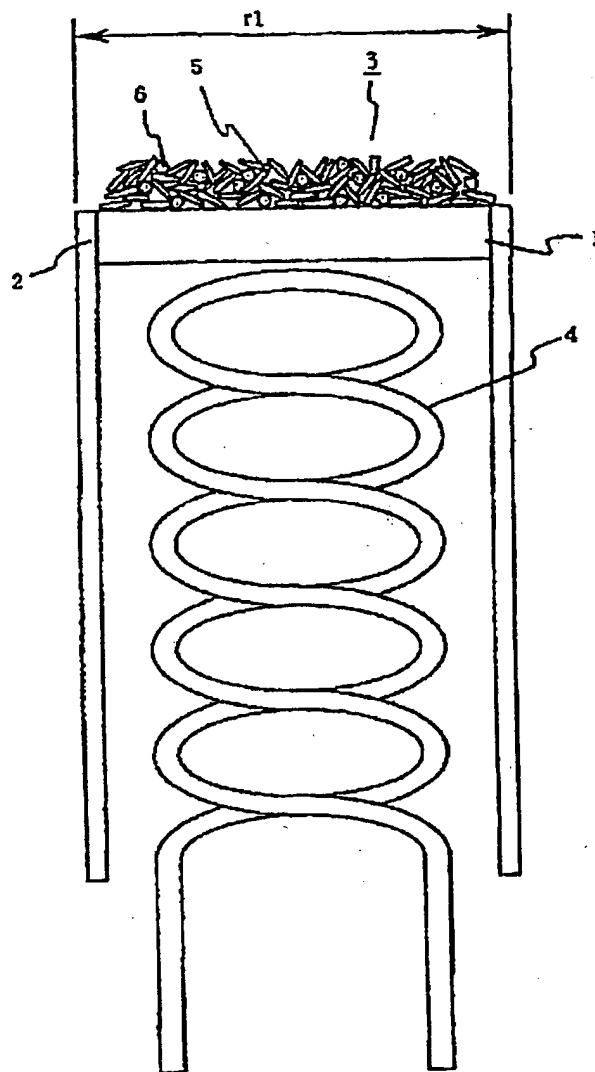
本发明的阴极射线管适用于电视接收装置等的显示用布朗管或各种摄像管、发送管、放电管等。

0241320

00011

说明书附图

图1



00000

图2

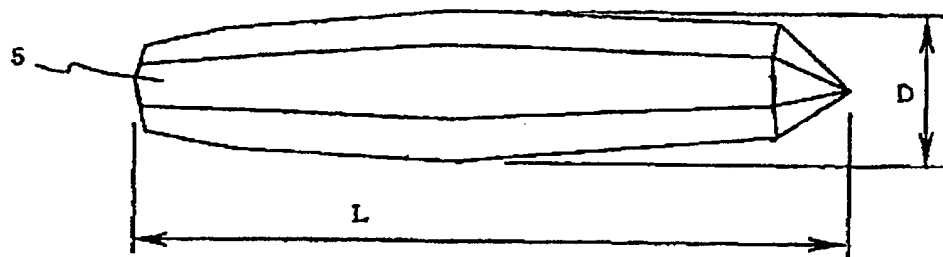
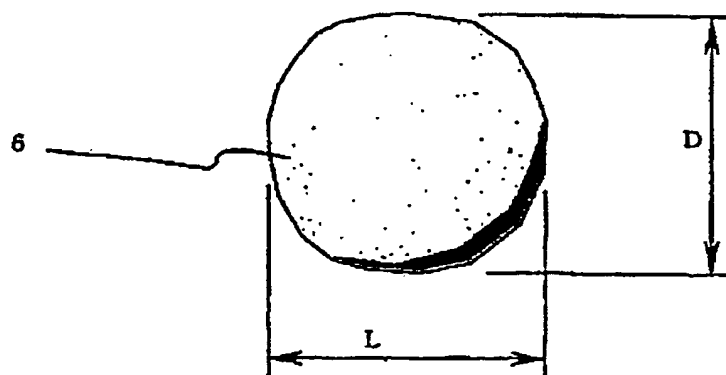


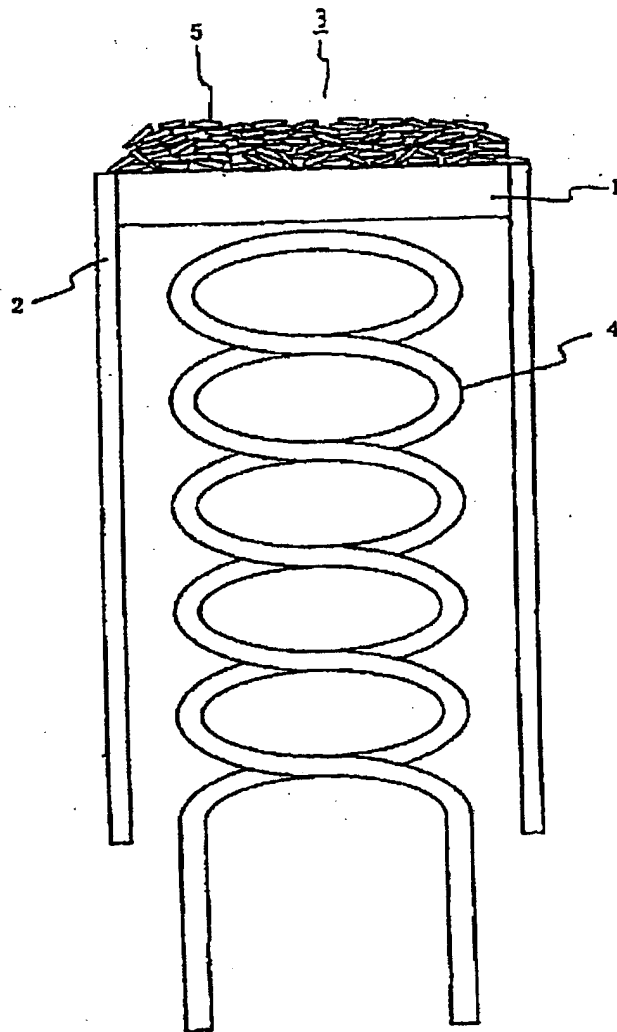
图3





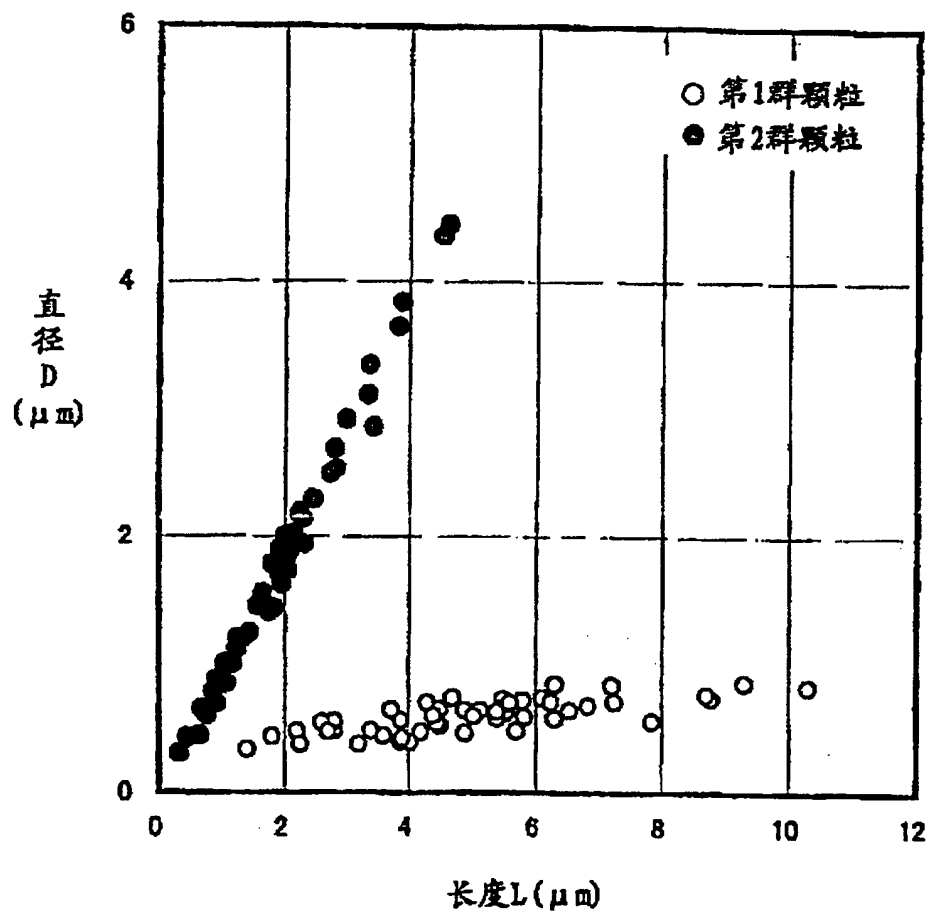
0001-11

图4



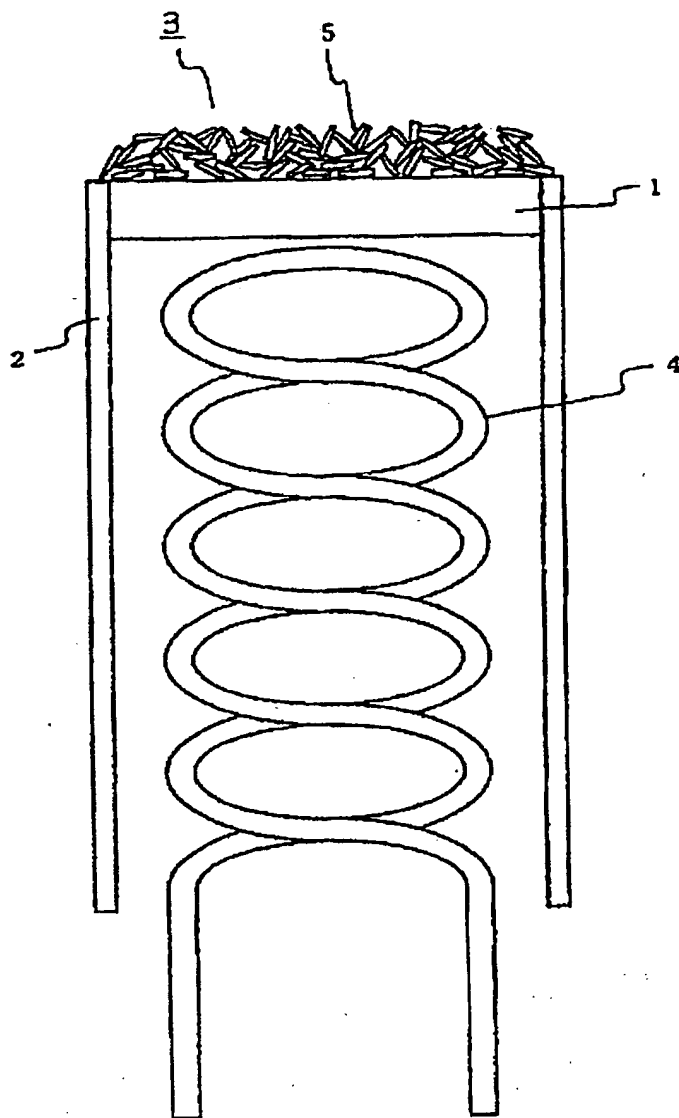
03-01-11

图5



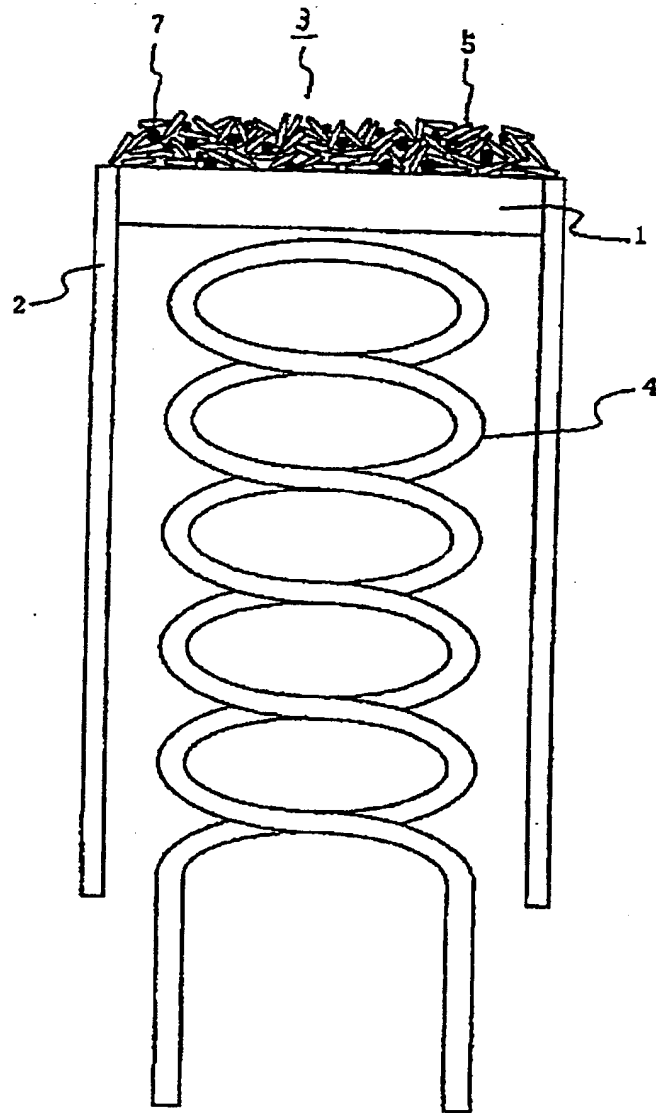
0001-11

图6



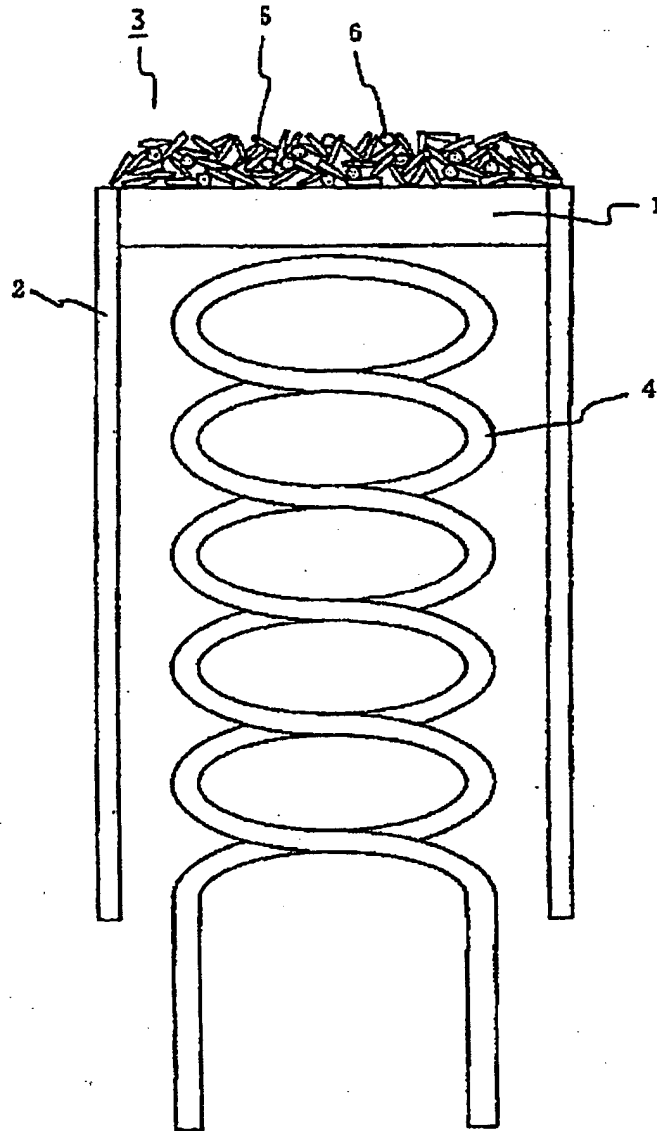
00-01-11

图7



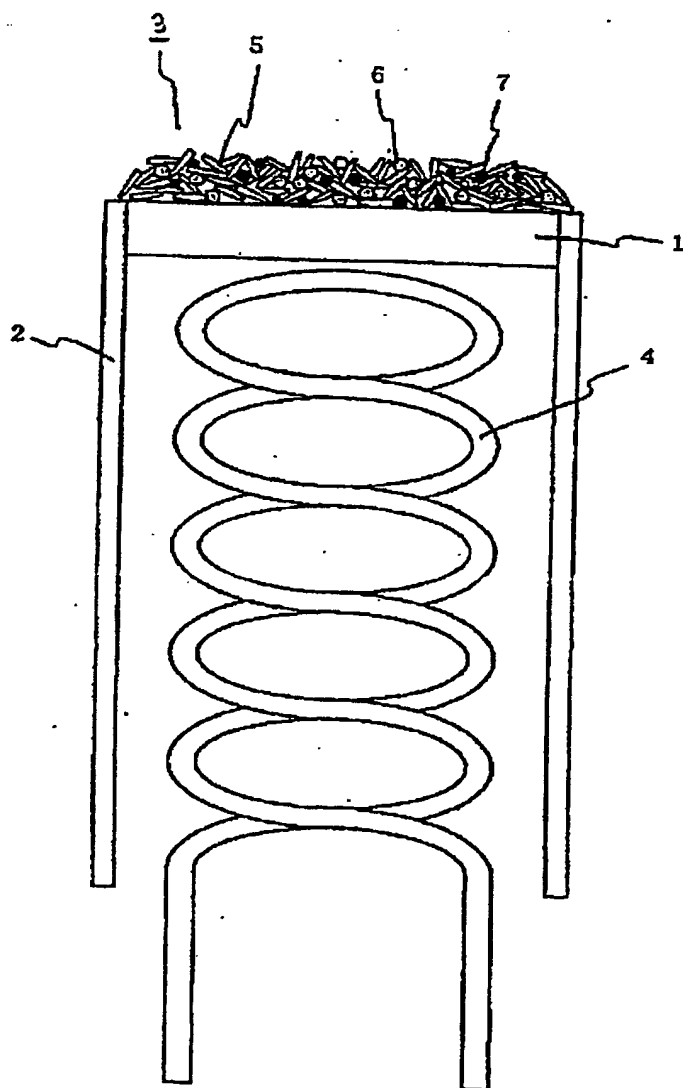
00-01-11

图8



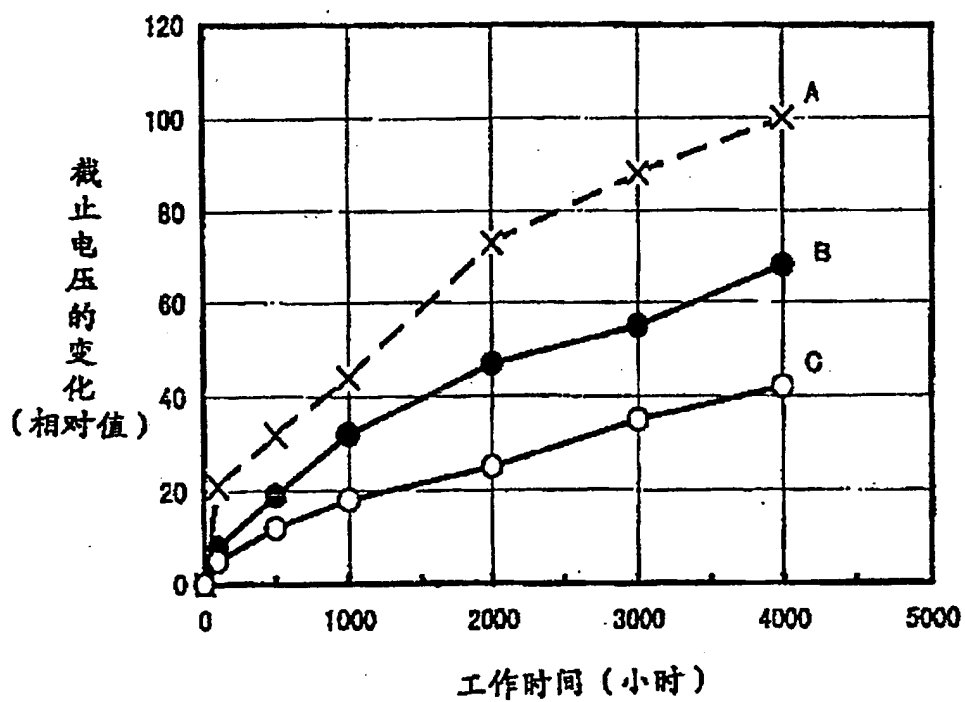
00:01:11

图9



00-01-11

图10



00-11

图11

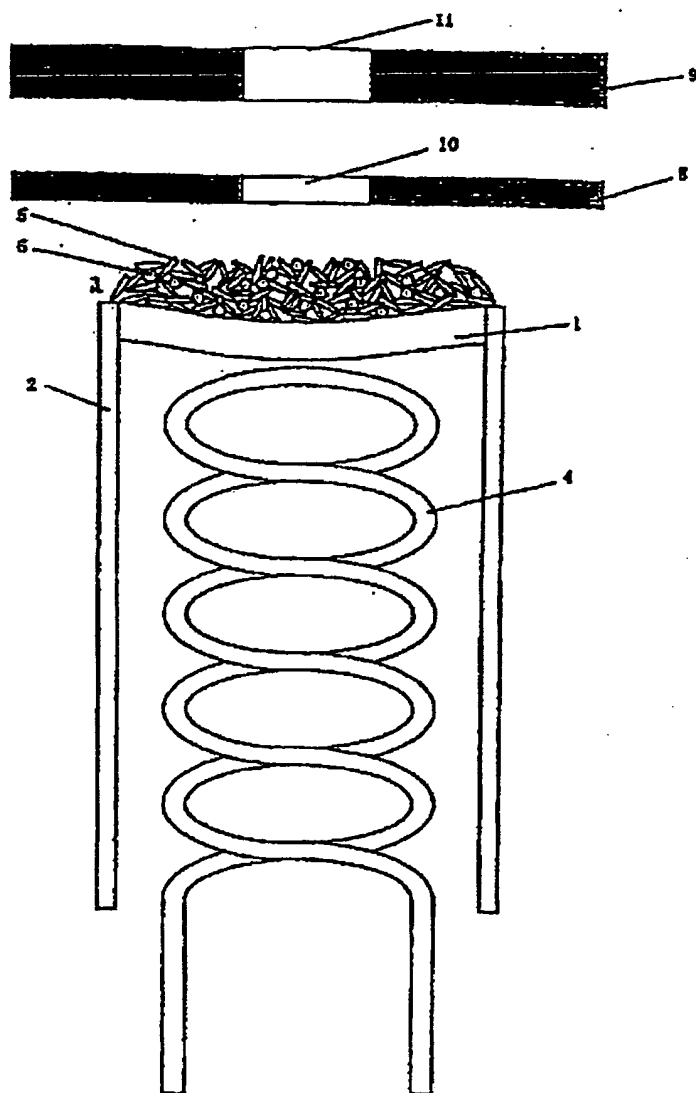




图12

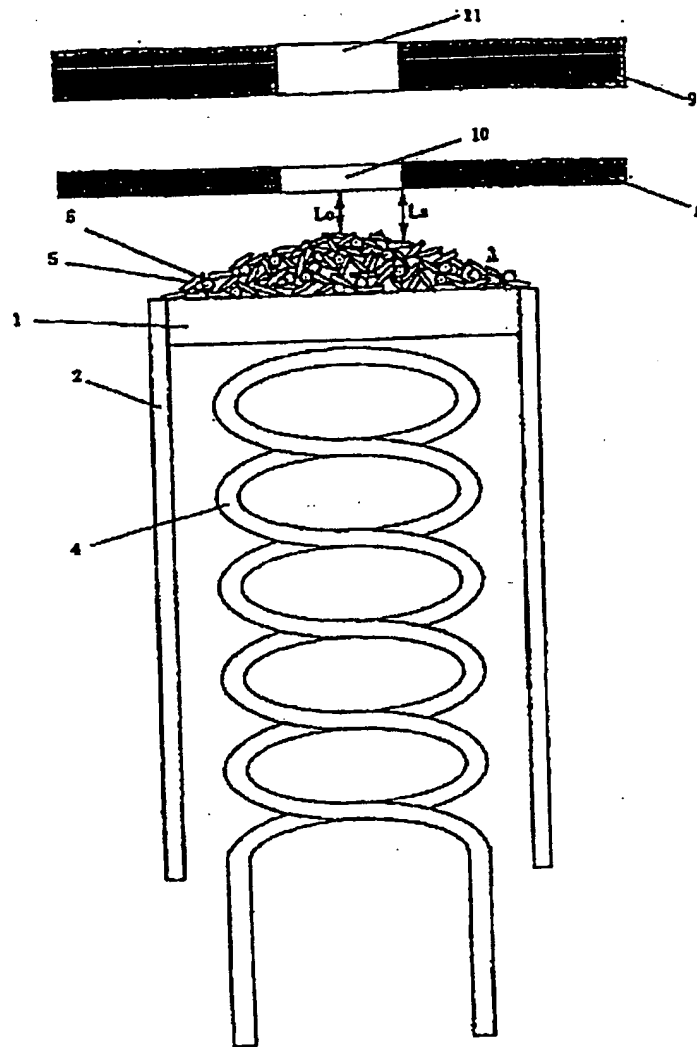


图13

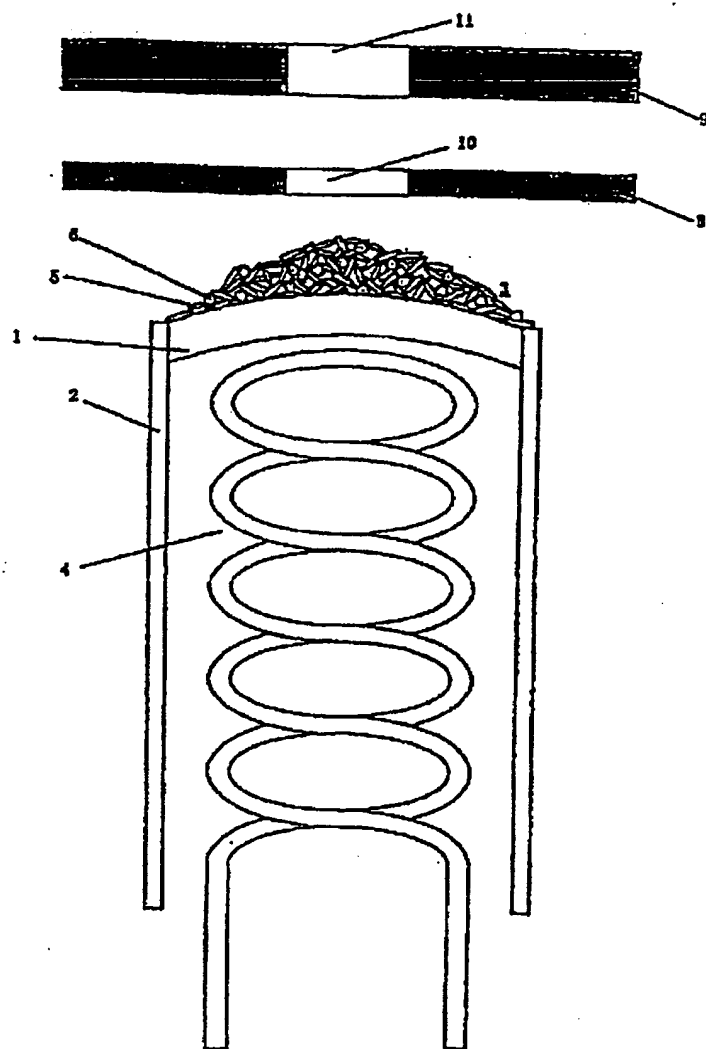
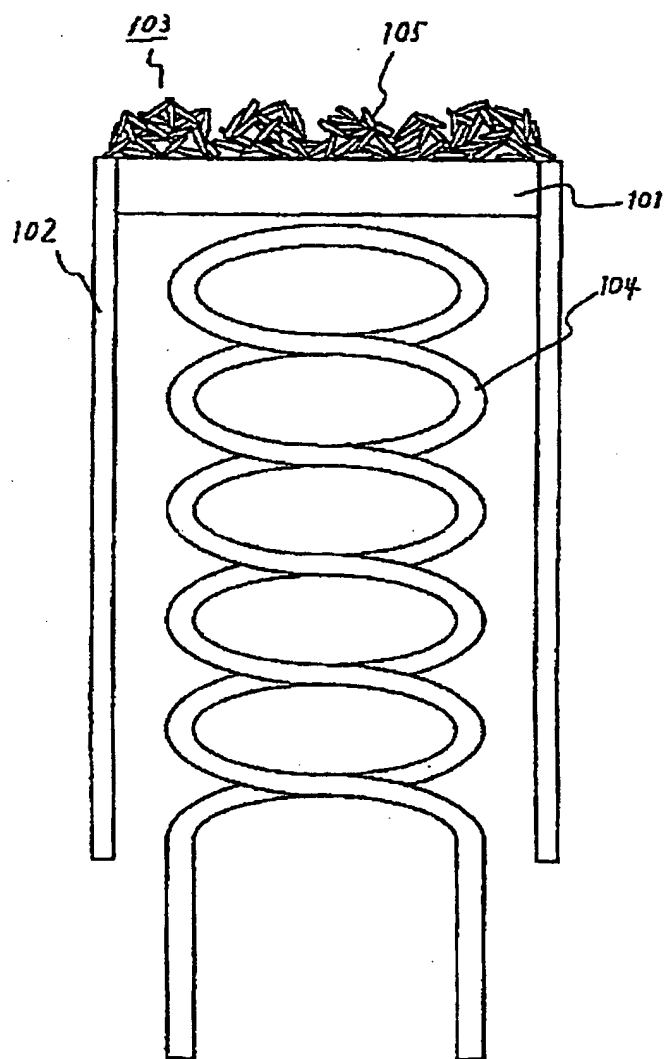
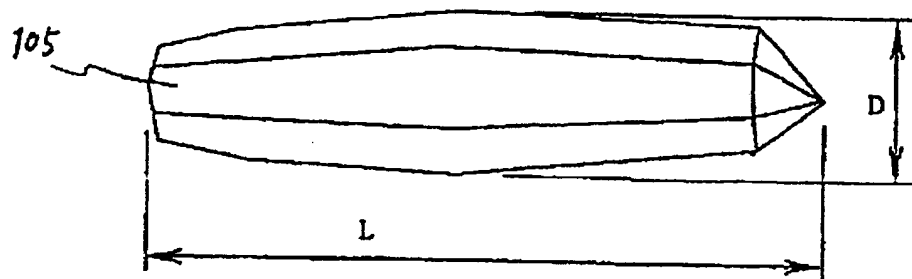


图 14



00011

图15



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**